

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008505618 **Image available**
WPI Acc No: 1991-009702/199102
XRAM Acc No: C91-004276
XRPX Acc No: N91-007570

Continuous microwave plasma CVD process - by moving large area substrate web through microwave deposition chamber in projecting columnar fashion
Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Inventor: ECHIZEN H; FUJIOKA Y; KANAI M; KARIYA T; MATSUYAMA J; NAKAGAWA K; TAKEI T

Number of Countries: 006 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 406691	A	19910109	EP 90112249	A	19900627	199102 B
JP 3030420	A	19910208	JP 89166231	A	19890628	199112
JP 3072081	A	19910327	JP 89207850	A	19890814	199119
CN 1049870	A	19910313				199146
US 5130170	A	19920714	US 90543499	A	19900626	199231
EP 406691	B1	19950830	EP 90112249	A	19900627	199539
DE 69021960	E	19951005	DE 621960	A	19900627	199545
			EP 90112249	A	19900627	
US 5520740	A	19960528	US 90543499	A	19900626	199627
			US 92834852	A	19920213	
			US 93140971	A	19931025	
			US 94302221	A	19940907	
			US 95459485	A	19950602	
JP 2722115	B2	19980304	JP 89166231	A	19890628	199814
JP 2819030	B2	19981030	JP 89207850	A	19890814	199848

Priority Applications (No Type Date): JP 89207850 A 19890814; JP 89166231 A 19890628

Cited Patents: A3...9123; EP 109808; EP 298420; FR 2639474; NoSR.Pub; US 4566403; EP 411317

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 406691	A	134		

Designated States (Regional): DE FR GB

US 5130170 A 84 B05D-003/06

EP 406691 B1 E 131 C23C-016/50

Designated States (Regional): DE FR GB

DE 69021960 E C23C-016/50 Based on patent EP 406691

US 5520740 A 86 C23C-016/00 Div ex application US 90543499

Cont of application US 92834852

Cont of application US 93140971

Cont of application US 94302221

Div ex patent US 5130170

JP 2722115 B2 42 H01L-021/205 Previous Publ. patent JP 3030420

JP 2819030 B2 60 C23C-016/50 Previous Publ. patent JP 3072081

Abstract (Basic): EP 406691 A

Continuous microwave plasma CVD process for a moving substrate web (101) includes moving the web in a curving and projecting columnar fashion (116) through an enclosed film-forming chamber (113) into which uni-directional microwave energy (108) and deposition gas (112) is continuously supplied such that a film is continuously deposited on the inner surface of the columnar substrate. Microwave radiation is prevented from leaking by mesh (114,115) and the substrate is supported on transporting rollers (102,103). The two ends of the column (116) are supported by transporting rings (104,105).

USE/ADVANTAGE - Esp. in prodn. of large scale solar cells of e.g. amorphous Si, and also image sensors, etc.. Method allows continuous deposition of high quality films over a large area, with high gas utilisation and low cost; the microwave plasma can be applied uniformly over a large area and vol.. (134pp Dwg.No.1/21)

Abstract (Equivalent): EP 406691 B

A method for continuously forming a large area functional deposited film by a microwave plasma CVD process, said method comprising: continuously moving a substrate web (101; 201) in the longitudinal direction; establishing a substantially enclosed film-forming chamber having a film-forming space (113; 213) by curving and projecting said moving substrate web (101, 201) to form a columnar portion (116; 216) to be the circumferential wall of said film-forming chamber as said substrate web (101; 201) is moving; introducing a film-forming raw material gas through a gas feed means (112; 212) into said film-forming space (113; 213); while simultaneously radiating or propagating microwave energy into said film-forming space (113; 213) by using a microwave applicator means (108; 208; 308; 301; 401) capable of radiating or propagating said microwave energy with a directivity in one direction perpendicular to the direction of microwave propagation to thereby generate microwave plasma in said film-forming space (113; 213), wherein continuously forming a functional deposited film on the inner face of said continuously moving circumferential wall which is exposed to said microwave plasma.

(Dwg.1/21)

Abstract (Equivalent): US 5520740 A

A microwave plasma CVD apparatus suitable for continuously forming a large area and lengthy functional deposited film, the apparatus comprising: a enclosed columnar film-forming chamber having a curved circumferential wall formed by curving and projecting a substrate web as the substrate web is moving in the longitudinal direction from a pay-out mechanism to a take-up mechanism by a pair of supporting and curving device capable of transporting the substrate web while supporting and curving the substrate web, the film-forming chamber having a film-forming space, the pair of supporting and curving device being arranged while leaving a predetermined space between the pair of supporting and curving device in the longitudinal direction; a pair of transporting device capable of transporting the substrate web while supporting the substrate web, each of the pair of supporting device being arranged to support one of the side end portions of the curved circumferential wall so as to maintain the columnar shape of the curved circumferential wall; microwave applicator device disposed under the space between the pair of supporting and curving device while leaving a space having a crosswise width of less than one quarter of one wavelength of a microwave used between each of the pair of supporting and curving device and the exterior of the microwave applicator device, the microwave applicator device being encapsulated in an isolating device made of a microwave transmissive material, the microwave applicator device being capable of radiating or propagating microwave energy into the film-forming space with a directivity only in one direction perpendicular to the direction of microwave propagation to generate microwave plasma in the film-forming space; device for evacuating the inside of the film-forming chamber; device for introducing a film-forming raw material gas into the film-forming chamber; and device for heating or cooling the substrate web.

Dwg.0/21

Title Terms: CONTINUOUS; MICROWAVE; PLASMA; CVD; PROCESS; MOVE; AREA; SUBSTRATE; WEB; THROUGH; MICROWAVE; DEPOSIT; CHAMBER; PROJECT; COLUMN; FASHION

Derwent Class: L03; P42; U11; U12; V05; X15

International Patent Class (Main): B05D-003/06; C23C-016/00; C23C-016/50; H01L-021/205

International Patent Class (Additional): C23C-016/54; H01J-037/32; H01L-031/04

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E05B; L04-C01B; L04-D01; L04-E05A

Manual Codes (EPI/S-X): U11-C01A9; U11-C01B; U11-C01C; U11-C01J2; U11-C09B; U11-C09C; U12-A02A3; V05-F09; X15-A02A

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2819030号

(45)発行日 平成10年(1998)10月30日

(24)登録日 平成10年(1998) 8月28日

(51)Int.Cl.⁴
C 2 3 C 16/50

識別記号

F I
C 2 3 C 16/50

請求項の数48(全 60 頁)

(21)出願番号 特願平1-207850

(22)出願日 平成1年(1989)8月14日

(65)公開番号 特開平3-72081

(43)公開日 平成3年(1991)3月27日

審査請求日 平成7年(1995)11月30日

(73)特許権者 999999999

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 金井 正博

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 荻上 豊規

審査官 北村 明弘

(58)調査した分野(Int.Cl.⁴, D B名)

C23C 16/00 - 16/56

(54)【発明の名称】 マイクロ波プラズマCVD法により大面積の機能性堆積膜を連続的に形成する方法及び装置

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】長手方向に帯状部材を移動せしめ、その中途で前記帯状部材上を側壁とする成膜空間を形成し、該形成された成膜空間内にガス供給手段を介して堆積膜形成用原料ガスを導入し、同時に、マイクロ波エネルギーをマイクロ波の進行方向に対して垂直な一方向に均一に放射又は伝達させるようにしたマイクロ波アプリケーション手段により、該マイクロ波エネルギーを該成膜空間内の該帯状部材に向けて放射又は伝達させてマイクロ波プラズマを該成膜空間内に生起せしめ、前記マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御しながら、該マイクロ波プラズマに曝される前記側壁を構成する該帯状部材上に堆積膜を形成することを特徴とするマイクロ波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項2】前記帯状部材の中途において、湾曲開始端

2

形成手段と湾曲終了端形成手段とを用いて、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間に、前記帯状部材の長手方向に間隙を残して該帯状部材を湾曲させて前記成膜空間の側壁を形成する請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項3】前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間に前記帯状部材の長手方向に残された間隙よりマイクロ波エネルギーを前記成膜空間内に放射又は伝達させる請求項2に記載の堆積膜形成方法。

10 【請求項4】前記帯状部材を側壁として形成される成膜空間の対向する両側面のうちのいずれか一方より、前記成膜空間内に前記マイクロ波アプリケーション手段を突入させてマイクロ波エネルギーを前記成膜空間内に放射又は伝達させる請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項5】前記プラズマ電位は、前記帯状部材から分

3

離されたバイアス手段を介して制御される請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項6】前記バイアス印加手段を少なくともその一部分が前記マイクロ波プラズマに接するように配設し、前記バイアス印加手段にバイアス電圧を印加させる請求項5に記載の堆積膜形成方法。

【請求項7】前記バイアス印加手段の前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部分には導電処理が施されている請求項6に記載の堆積膜形成方法。

【請求項8】前記バイアス電圧は直流、脈流又は交流である請求項6に記載の堆積膜形成方法。

【請求項9】前記バイアス印加手段は前記ガス供給手段を兼ねている請求項6に記載の堆積膜形成方法。

【請求項10】前記バイアス印加手段は前記ガス供給手段から分離して配設されている請求項6に記載の堆積膜形成方法。

【請求項11】前記バイアス印加手段は、単数又は複数のバイアス棒で構成されている請求項10に記載の堆積膜形成方法。

【請求項12】前記プラズマ電位は前記帯状部材に印加するバイアス電位によって制御される請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項13】前記ガス供給手段は接地電位とし、少なくともその一部分が前記マイクロ波プラズマに接するように配設されている請求項12に記載の堆積膜形成方法。

【請求項14】前記ガス供給手段の前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部分は導電処理が施されている請求項13に記載の堆積膜形成方法。

【請求項15】前記マイクロ波アプリケーション手段より放射又は伝達されるマイクロ波エネルギーを、前記成膜空間と前記アプリケーション手段との間に設けられたマイクロ波エネルギーを透過するとともに、前記成膜空間内と外気とを分離する分離手段を介して前記成膜空間内に放射又は伝達させる請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項16】前記分離手段には接触させない範囲で、前記マイクロ波アプリケーション手段を前記帯状部材の幅方向とほぼ平行となるように近接させて配設し、前記成膜空間内にマイクロ波エネルギーを放射又は伝達させる請求項15に記載の堆積膜形成方法。

【請求項17】前記マイクロ波アプリケーション手段からは、前記帯状部材とほぼ同じ長さに均一なマイクロ波エネルギーを放射又は伝達させる請求項16に記載の堆積膜形成方法。

【請求項18】前記マイクロ波アプリケーション手段を、前記分離手段を介して、前記成膜空間内に生起するマイクロ波プラズマから分離させる請求項17に記載の堆積膜形成方法。

【請求項19】前記成膜空間内に放射又は伝達されたマイクロ波エネルギーが、前記成膜空間外へ漏洩しないよ

4

うにされている請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項20】前記帯状部材の前記マイクロ波プラズマに曝される側の面には少なくとも導電処理が施されている請求項1に記載の堆積膜形成方法。

【請求項21】長手方向に帯状部材を移動せしめ、その途中で前記帯状部材上に堆積膜を形成する堆積膜形成装置であって、該帯状部材を支持するため長手方向にそれらの間に所定の空間を空けて互いに平行に配されているローラーの組によって送り出し機構から巻き取り機構に長手方向に移動する途中に設けられ、該帯状部材が壁として機能して形成される成膜空間を形成するため該帯状部材を支持する成膜空間形成手段、マイクロ波の進行方向に対して垂直な一方向に指向性を持たせて該成膜空間内に配される該帯状部材に向けてマイクロ波エネルギーを導入して前記成膜空間内にマイクロ波プラズマを発生するため、該成膜空間に接続されたマイクロ波アプリケーション手段、前記成膜空間内に生起された該マイクロ波プラズマから前記アプリケーション手段を分離するための分離手段、前記成膜空間内部を排気するための排気手段、前記成膜空間内に堆積膜形成原料ガスを導入するためのガス供給手段、前記マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御するためのバイアス電圧を印加するためのバイアス印加手段、前記帯状部材を加熱あるいは冷却するための温度制御手段、及び該マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御するためのバイアス印加手段を有することを特徴とする堆積膜形成装置。

【請求項22】前記成膜空間形成手段は前記ローラーの組と該ローラーの間に配された支持搬送リングからなる請求項21に記載の堆積膜形成装置。

【請求項23】前記ローラーは前記帯状部材を湾曲させる湾曲部形成手段を構成し、該湾曲部形成手段を、少なくとも一組以上の、湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段とで構成し、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間に前記成膜空間が設けられる請求項21に記載の堆積膜形成装置。

【請求項24】前記ローラーの組は少なくとも一対の支持・搬送用ローラーを有し、該ローラーは湾曲部形成手段を構成するとともに、該湾曲部形成手段は支持・搬送用リングを有する請求項23に記載の堆積膜形成装置。

【請求項25】前記バイアス印加手段は前記帯状部材から分離して配設されている請求項21に記載の堆積膜形成装置。

【請求項26】前記バイアス印加手段の少なくとも一部が前記マイクロ波プラズマに接するように配設されている請求項25に記載の堆積膜形成装置。

【請求項27】前記バイアス手段の、前記マイクロ波プラズマに接する部分に導電処理が施されている請求項26に記載の堆積膜形成装置。

【請求項28】前記バイアス電圧を供給するバイアス電圧供給手段を有し、該バイアス電圧を供給する手段は直

5

流、脈流又は交流電圧を発生する請求項26に記載の堆積膜形成装置。

【請求項29】前記バイアス印加手段はガス供給手段の一部である請求項26に記載の堆積膜形成装置。

【請求項30】前記バイアス印加手段は前記ガス供給手段から分離して配設される請求項26に記載の堆積膜形成装置。

【請求項31】前記バイアス印加手段は複数のバイアス棒を有する請求項30に記載の堆積膜形成装置。

【請求項32】前記バイアス印加手段は一つのバイアス棒を有する請求項30に記載の堆積膜形成装置。 10

【請求項33】前記バイアス印加手段は帯状部材を兼ねる請求項21に記載の堆積膜形成装置。

【請求項34】前記ガス供給手段が接地され、少なくとも該ガス供給手段の一部が前記帯マイクロ波プラズマに接するように配されている請求項21に記載の堆積膜形成装置。

【請求項35】前記分離手段を、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間に残された間隙にほぼ平行に近接させ、且つ、前記成膜室の外側に配設した請求項23に記載の堆積膜形成装置。 20

【請求項36】前記分離手段が、前記成膜空間の側面のうちいずれか一方より前記成膜室内に前記帯状部材の幅方向とほぼ平行となるように突入されている請求項21に記載の堆積膜形成装置。

【請求項37】前記分離手段がほぼ円筒形である請求項21に記載の堆積膜形成装置。

【請求項38】前記分離手段がほぼ半円筒形である請求項21に記載の堆積膜形成装置。

【請求項39】前記マイクロ波アプリアケータ手段を、前記分離手段の周壁から隔てて、且つ前記分離手段の内側に包含されるように配設した請求項37に記載の堆積膜形成装置。 30

【請求項40】前記分離手段には、冷却手段が設けられている請求項21に記載の堆積膜形成装置。

【請求項41】前記冷却手段は、前記分離手段の内周面に沿って流れる空気流である請求項40に記載の堆積膜形成装置。

【請求項42】前記分離手段には、冷却手段が設けられ、該冷却手段は、前記分離手段の内部に配設され前記分離手段との間に冷却媒体を流すことが出来る導管構造とすべく、前記分離手段と同心円状に構成される請求項37に記載の堆積膜形成装置。 40

【請求項43】前記マイクロ波アプリアケータ手段はマイクロ波伝送用導波管であり、該導波管には、その長手方向にほぼ均一にマイクロ波エネルギーをマイクロ波の進行方向に対して垂直な一方に指向性を持たせて均一に放射するために、実質的に方形の孔がけられている請求項21に記載の堆積膜形成装置。

【請求項44】前記方形の孔は、前記導波管の片面に少 50

6

なくとも1つ以上あけられており、この孔よりマイクロ波が放射される構造とする請求項43に記載の堆積膜形成装置。

【請求項45】前記方形の孔は、前記導波管の長手方向に間隔を隔てて配設されている請求項43に記載の堆積膜形成装置。

【請求項46】前記方形の孔は、マイクロ波の1波長よりも大きく且つ成膜空間に対応した空間すべてにわたって設けられた長方形とされている請求項44に記載の堆積膜形成装置。

【請求項47】前記方形の孔に対応してシャッター手段を有する請求項46に記載の堆積膜形成装置。

【請求項48】前記マイクロ波はエバネッセントマイクロ波を含む請求項21に記載の堆積膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

〔発明の属する技術分野〕

本発明は、大面積に亘って均一なマイクロ波プラズマを生起させ得る新規なマイクロ波エネルギー供給装置を用い、これにより引き起されるプラズマ反応により、原料ガスを分解、励起させることによって大面積の機能性堆積膜を連続的に形成する方法及び装置に関する。

更に詳しくは、前記原料ガスの利用効率を飛躍的に高め、且つ高速で均一性の良い機能性堆積膜を大面積に亘って連続的に形成することが出来る方法及び装置であって、具体的には光起電力素子等の大面積薄膜半導体デバイスを量産化を低コストで実現させ得るものである。

〔従来技術の説明〕

近年、全世界的に電力需要が急激に増大し、そうした需要をまかなうべく電力生産が活発化するに及んで環境汚染の問題が深刻化して来ている。

因に、火力発電に代替する発電方式として期待され、すでに実用期に入ってきている原子力発電においては、チェルノブイリ原子力発電所事故に代表されるように重大な放射能汚染が人体に被害を与えると共に自然環境を侵す事態が発生し、原子力発電の今後の普及が危ぶまれ、現実には原子力発電所の新設を禁止する法令を定めた国さえ出て来ている。

又、火力発電にしても増大する電力需要をまかなう上から石炭、石油に代表される化石燃料の使用量は増加の一途をたどり、それにつれて排出される二酸化炭素の量が増大し、大気中の二酸化炭素等の温室効果ガス濃度を上昇させ、地球温暖化現象を招き、地球の年平均気温は確実に上昇の一途をたどっており、IEA (International Energy Agency) では2005年までに二酸化炭素の排出量を20%削減することを提言している。

こうした背景のある一方、開発途上国における人口増加、そして、それに伴う電力需要の増大は必至であり、先進諸国における今後更なる生活様式のエレクトロニクス化の促進による人口一人当りの電力消費量の増大と相まって、電力供給問題は地球規模で検討されねばならな

い状況になってきている。

このような状況下で、太陽光を利用する太陽電池による発電方式は、前述した放射能汚染や地球温暖化等の問題を惹起することではなく、また、太陽光は地球上至るところに降り注いでいるためエネルギー源の偏在が少なく、さらには、複雑な大型の設備を必要とせず比較的高い発電効率が得られる等、今後の電力需要の増大に対しても、環境破壊を引き起こすことなく対応できるクリーンな発電方式として注目を集め、実用化に向けて様々な研究開発がなされている。

ところで、太陽電池を用いる発電方式については、それを電力需要を賄うものとして確立させるためには、使用する太陽電池が、光電変換効率が十分に高く、特性安定性に優れたものであり、且つ大量生産し得るものであることが基本的に要求される。

因に、一般的な家庭において必要な電力を賄うには、一世帯あたり3kW程度の出力の太陽電池が必要とされるところ、その太陽電池の光電変換効率が例えば10%程度であるとする、必要な出力を得るための前記太陽電池の面積は30m²程度となる。そして、例えば十万世帯の家庭において必要な電力を供給するには3,000,000m²といった面積の太陽電池が必要となる。

こうしたことから、容易に入手できるシラン等の気体状の原料ガスを使用し、これをグロー放電分解して、ガラスや金属シート等の比較的安価な基板上にアモルファスシリコン等の半導体薄膜を堆積させることにより作製できる太陽電池が、量産性に富み、単結晶シリコン等を用いて作製される太陽電池に比較して低コストで生産ができる可能性があるとして注目され、その製造方法について各種の提案がなされている。

太陽電池を用いる発電方式にあつては、単位モジュールを直列又は並列に接続し、ユニット化して所望の電流、電圧を得る形式が採用されることが多く、各モジュールにおいては断線やショートが生起しないことが要求される。加えて、各モジュール間の出力電圧や出力電流のばらつきのないことが重要である。こうしたことから、少なくとも単位モジュールを作製する段階でその最大の特性決定要素である半導体層そのものの特性均一性確保されていることが要求される。そして、モジュール設計をし易くし、且つモジュール組立工程の簡略化できるようにする観点から大面積に亘って特性均一性の優れた半導体堆積膜が提供されることが太陽電池の量産性を高め、生産コストの大幅な低減を達成せしめるについて要求される。

太陽電池については、その重要な構成要素たる半導体層は、いわゆるpn接合、pin接合等の半導体接合がなされている。それらの半導体接合は、導電型の異なる半導体層を順次積層したり、一導電型の半導体層中に異なる導電型のドーパントをイオン打込み法等によって打込んだり、熱拡散によって拡散させたりすることにより達成

される。

この点を、前述した注目されているアモルファスシリコン等の薄膜半導体を用いた太陽電池についてみると、その作製においては、ホスフィン(PH₃)、ジボラン(B₂H₆)等のドーパントとなる元素を含む原料ガスを主原料ガスであるシラン等に混合してグロー放電分解することにより所望の導電型を有する半導体膜が得られ、所望の基板上にこれらの半導体膜を順次積層形成することによって容易に半導体接合が達成できることが知られている。そしてこのことから、アモルファスシリコン系の太陽電池を作製するについて、その各々の半導体層形成用の独立した成膜室を設け、該成膜室にて各々の半導体層の形成を行う方法が提案されている。

因に、米国特許第4,400,409号明細書には、ロール・ツー・ロール(Roll to Roll)方式を採用した連続プラズマCVD装置が開示されている。この装置によれば、複数のグロー放電領域を設け、所望の幅の十分に長い可撓性の基板を、該基板が前記各グロー放電領域を順次貫通する経路に沿って配置し、前記各グロー放電領域において必要とされる導電型の半導体層を堆積形成しつつ、前記基板をその長手方向に連続的に搬送せしめることによって、半導体接合を有する素子を連続形成することができるとされている。なお、該明細書においては、各半導体層形成時に用いるドーパントガスが他のグロー放電領域へ拡散、混入するのを防止するにはガスゲートが用いられている。具体的には、前記各グロー放電領域同志を、スリット状の分離通路によって相互に分離し、さらに該分離通路に例えばAr、H₂等の掃気用ガスの流れを形成させる手段が採用されている。こうしたことからこのロール・ツー・ロール方式は、半導体素子の量産に適する方式であると言えよう。

しかしながら、前記各半導体層の形成はRF(ラジオ周波数)を用いたプラズマCVD法によって行われるところ、連続的に形成される膜の特性を維持しつつその膜堆積速度の向上を図るにはおのずと限界がある。即ち、例えば膜厚が高々5000Åの半導体層を形成する場合であっても相当長尺で、大面積にわたって常時所定のプラズマを生起し、且つ該プラズマを均一に維持する必要がある。ところが、そのようにするについては可成りの熟練を必要とし、その為に関係する種々のプラズマ制御パラメーターを一般化するのは困難である。また、用いる成膜用原料ガスの分解効率及び利用効率は高くはなく、生産コストを引き上げる要因の一つともなっている。

また他に、特開昭61-288074号公報には、改良されたロール・ツー・ロール方式を用いた堆積膜形成装置が開示されている。この装置においては、反応容器内に設置されたフレキシブルな連続シート状基板の一部にホロ様たるみ部を形成し、この中に前記反応容器とは異なる活性化空間にて生成された活性種及び必要に応じて他の原料ガスを導入し熱エネルギーにより化学的相互作用をせ

しめ、前記ホコ様たるみ部を形成しているシート状基板の内面に堆積膜を形成することを特徴としている。このようにホコ様たるみ部の内面に堆積を行うことにより、装置のコンパクト化が可能となる。さらに、あらかじめ活性化された活性種を用いるので、従来の堆積膜形成装置に比較して成膜速度を早めることができる。

ところが、この装置はあくまで熱エネルギーの存在下での化学的相互作用による堆積膜形成反応を利用したものであり、更なる成膜速度の向上を図るには、活性種の導入量及び熱エネルギーの供給量を増やすことが必要であるが、熱エネルギーを大量且つ均一に供給する方法や、反応性の高い活性種を大量に発生させて反応空間にロスなく導入する方法にも限界がある。

一方、最近注目されているのが、マイクロ波を用いたプラズマプロセスである。マイクロ波は周波数帯が短いため従来のRFを用いた場合よりもエネルギー密度を高めることが可能であり、プラズマを効率良く発生させ、持続させることに適している。

例えば、米国特許第4,517,223号明細書及び同第4,504,518号明細書には、低圧下でのマイクロ波グロー放電プラズマ内で小面積の基体上に薄膜を堆積形成させる方法が開示されているが、該方法によれば、低圧下でのプロセス故、膜特性の低下の原因となる活性種のポリマリゼーションを防ぎ高品質の堆積膜が得られるばかりでなく、プラズマ中でのポリシラン等の粉末の発生を抑え、且つ、堆積速度の飛躍的向上が図れるとされているものの、大面積に亘って均一な堆積膜形成を行うにあたっての具体的開示はなされていない。

一方、米国特許第4,729,341号明細書には、一對の放射型導波管アプリアケータを用いた高パワープロセスによって、大面積の円筒形基体上に光導電性半導体薄膜を堆積形成させる低圧マイクロ波プラズマCVD法及び装置が開示されているが、大面積基体としては円筒形の基体、即ち、電子写真用光受容体としてのドラムに限られており、大面積且つ長尺の基体への適用はなされていない。

ところで、マイクロ波を用いたプラズマはマイクロ波の波長が短いためエネルギーの不均一性が生じやすく大面積化に対しては、解決されねばならない問題点が種々残されている。

例えば、マイクロ波エネルギーの均一化に対する有効な手段として遅波回路の利用があるが、該遅波回路にはマイクロ波アプリアケータの横方向への距離の増加に伴いプラズマへのマイクロ波結合の急激な低下が生じるといった独特の問題点を有している。そこで、この問題点を解決する手段として、被処理体と遅波回路との距離を変える基体の表面近傍でのエネルギー密度を均一にする方法が試みられている。例えば、米国特許第3,814,983号明細書及び同第4,521,717号明細書には、そうした方法が開示されている。そして前者においては、基体に対

してある角度に遅波回路を傾斜させる必要があることが記載されているが、プラズマに対するマイクロ波エネルギーの伝達効率も満足のものではない。また、後者にあつては、基体とは平行な面内に、非平行に2つの遅波回路を設けることが開示されている。即ち、マイクロ波アプリアケータの中央に垂直な平面同志が、被処理基板に平行な面内で、且つ基板の移動方向に対して直角な直線上で互いに交わるように配置することが望ましいこと、そして2つのアプリアケータ間の干渉を避けるため、アプリアケータ同志を導波管のクロスバーの半分の長さだけ基体の移動方向に対して横にずらして配設することのそれぞれが開示されている。

また、プラズマの均一性（即ち、エネルギーの均一性）を保持するようにするについての提案がいくつかなされている。それらの提案は、例えば、ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・テクノロジー（Journal of Vacuum Science Technology）B-4（1986年1月～2月）295頁～298頁および同誌のB-4（1986年1月～2月）126頁～130頁に記載された報告に見られる。これらの報告によれば、マイクロ波プラズマ・ディスク・ソース（MPDS）と呼ばれるマイクロ波リアクタが提案されている。即ち、プラズマは円板状あるいはタブレット状の形をなして、その直径はマイクロ波周波数の関数となっているとしている。そしてそれら報告は次のような内容を開示している。即ち、まず、プラズマ・ディスク・ソースをマイクロ波周波数によって変化させることができるという点にある。ところが、2.45GHzで作動できるように設計したマイクロ波プラズマ・ディスク・ソースにおいては、プラズマの閉じ込め直径はたかだか10cm程度であり、プラズマ体積にしてもせいぜい118cm³程度であつて、大面積化とは到底言えない。また、前記報告は、915MHzという低い周波数で作動するように設計したシステムでは、周波数を低くすることで約40cmのプラズマ直径、及び2000cm³のプラズマ体積が与えられるとしている。前記報告は更に、より低い周波数、例えば、400MHzで作動させることにより1mを超える直径まで放電を拡大できるとしている。ところがこの内容を達成する装置となると極めて高価な特定のものが要求される。

即ち、マイクロ波の周波数を低くすることで、プラズマの大面積化は達成できるが、このような周波数域での高出力のマイクロ波電源は一般化されては無く、入手困難であり入手出来得たとしても極めて高価である。そしてまた、周波数可変式の高出力のマイクロ波電源は更に入手困難である。

同様に、マイクロ波を用いて高密度プラズマを効率的に生成する手段として、空洞共振器の周囲に電磁石を配置し、ECR（電子サイクロトロン共鳴）条件を成立させる方法が特開昭55-141729号公報及び特開昭57-133636号公報等により提案されており、また学会等ではこの高

密度プラズマを利用して各種の半導体薄膜が形成されることが多数報告されており、すでにこの種のマイクロ波ECRプラズマCVD装置が市販されるに至っている。

ところが、これらのECRを用いた方法においては、プラズマの制御に磁石を用いているため、マイクロ波の波長に起因するプラズマの不均一性に、更に、磁界分布の不均一性も加わって、大面積の基板上に均一な堆積膜を形成するのは技術的に困難とされている。また、大面積化のため装置を大型化する場合には、おのずと用いる電磁石も大型化し、それに伴う重量及びスペースの増大、また、発熱対策や大電流の直流安定化電源の必要性等実用化に対しては解決されねばならない問題が種々残されている。

更に、形成される堆積膜についても、その特性は従来のRFプラズマCVD法にて形成されるものと比較して同等と言えるレベルには至っておらず、また、ECR条件の成立する空間で形成される堆積膜とECR条件外のいわゆる飛散磁界空間で形成される堆積膜とは特性及び堆積速度が極端に異なるため、特に高品質、均一性が強く要求される半導体デバイスの作製に適している方法とは言えない。

前述の米国特許第4,517,223号明細書及び同第4,729,341号明細書では、高密度のプラズマを得るについては、非常に低い圧力を維持する必要があることが開示されている。即ち、堆積速度を早めたり、ガス利用効率を高めるためには低圧下でのプロセスが必要不可欠であるとしている。しかしながら、高堆積速度、高ガス利用効率、高パワー密度及び低圧の関係を維持するには、前述の特許に開示された遅波回路及び電子サイクロトロン共鳴法のいずれをしても十分とは言えないものである。

従って、上述したマイクロ波手段の持つ種々の問題点を解決した新規なマイクロ波アプリケーションの早期提供が必要とされている。

ところで、薄膜半導体は前述した太陽電池用の用途の他にも、液晶ディスプレイの画素を駆動するための薄膜トランジスタ(TFT)や密着型イメージセンサー用の光電変換素子及びスイッチング素子等大面積又は長尺であることが必要な薄膜半導体デバイス作製用にも好適に用いられ、前記画像入出力装置用のキーコンポーネントとして一部実用化されているが、高品質で均一性良く高速で大面積化できる新規な堆積膜形成法の提供によって、更に広く一般に普及されるようになることが期待されている。

〔発明の目的〕

本発明は、上述のごとき従来の薄膜半導体デバイス形成方法及び装置における諸問題を克服して、大面積に亘って均一に、且つ高速で高品質の機能性堆積膜を形成する新規な方法及び装置を提供することを目的とするものである。

本発明の他の目的は、帯状部材上に連続して高品質の

機能性堆積膜を形成する方法及び装置を提供することにある。

本発明の更なる目的は、堆積膜形成用の原料ガスの利用効率を飛躍的に高めると共に、薄膜半導体デバイスの量産化を低コストで実現し得る方法及び装置を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、大面積、大容積に亘ってほぼ均一なマイクロ波プラズマを生起することを可能にするマイクロ波アプリケーションを提供することにある。

本発明の更に別の目的は、大面積、大容積に亘って生起させたマイクロ波プラズマのプラズマ電位を均一に再現性良く、安定して制御する方法及び装置を提供することにある。

本発明の更なる目的は、マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御することにより、高品質で特性均一性に優れた機能性堆積膜を形成させるための新規な方法及び装置を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、比較的幅広で長尺の基板上に連続して安定性良く、高効率で高い光電変換効率の光起電力素子を形成するための新規な方法及び装置を提供するものである。

〔発明の構成・効果〕

本発明者らは、従来の薄膜半導体デバイス形成装置における上述の諸問題を解決し、前記本発明の目的を達成すべく鋭意研究を重ねたところ、マイクロ波エネルギーをマイクロ波の進行方向に対して垂直な一方に指向性をもたせて放射又は伝達させるようにしたマイクロ波アプリケーション手段を、マイクロ波透過性部材で包含させ、且つその内周壁には前記マイクロ波アプリケーション手段を接触させないようにした状態で成膜室中に突入させ、前記成膜室内に堆積膜形成用の原料ガスを導入して、所定の圧力に保ち、前記マイクロ波アプリケーション手段にマイクロ波電源よりマイクロ波を供給し、更に、前記帯状部材とは分離して配設したバイアス印加手段にバイアス電圧を印加せしめたところ、前記成膜室内において、前記アプリケーション手段の長手方向に均一なマイクロ波プラズマを生起でき、且つそのプラズマ電位を制御し得るという知見を得た。

本発明は、上述の知見に基づき更に検討を重ねた結果完成に至ったものであり、上述するところを骨子とするマイクロ波プラズマCVD法により大面積の機能性堆積膜を連続的に形成する方法及び装置を包含する。

本発明の方法は次のとおりのものである。即ち、長手方向に帯状部材を移動せしめ、その中途で前記帯状部材上を側壁とする成膜空間を形成し、該形成された成膜空間内にガス供給手段を介して堆積膜形成用原料ガスを導入し、同時に、マイクロ波エネルギーをマイクロ波の進行方向に対して垂直な一方に均一に放射又は伝達させるようにしたマイクロ波アプリケーション手段により、該マイクロ波エネルギーを該成膜空間内の該帯状部材に向

13

けて放射又は伝達させてマイクロ波プラズマを該成膜空間内に生起せしめ、前記マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御しながら、該マイクロ波プラズマに曝される前記側壁を構成する該帯状部材上に堆積膜を形成することを特徴とするマイクロ波プラズマCVD法による堆積膜形成方法である。

本発明の方法においては、前記移動する帯状部材は、その中途において、湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段とを用いて、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間に前記帯状部材の長手方向に間隙を残して該帯状部材を湾曲させて前記成膜空間の側壁を成すようにされる。

そして、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間に前記帯状部材の長手方向に残された間隙よりマイクロ波エネルギーを前記成膜空間内に放射又は伝達するようにしても良いし、或いは、前記帯状部材を側壁として形成される柱状の成膜空間の両端面のうちいずれか一方より、前記成膜空間内に前記マイクロ波アプリケーション手段を突入させてマイクロ波エネルギーを前記成膜空間内に放射又は伝達するようにしても良い。

本発明の方法においては、前記プラズマ電位は、前記帯状部材から分離されたバイアス印加手段を介して制御するようにする。

そして、前記バイアス印加手段は、少なくともその一部分が前記マイクロ波プラズマに接するように配設し、前記バイアス印加手段にバイアス電圧を印加させるようにするが、前記バイアス印加手段の前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部分には導電処理を施すようにする。

更に、前記バイアス電圧としては直流、脈流及び／又は交流が好適に用いられる。

本発明の方法においては、前記バイアス印加手段は前記ガス供給手段を兼ねるようにしても良いし、前記ガス供給手段から分離して配設するようにしても良い。

そして、前記バイアス印加手段は、単数又は複数のバイアス棒で構成させるようにする。

本発明の方法においては、前記プラズマ電位は前記帯状部材に印加するバイアス電圧によって制御するようにしても良く、前記ガス供給手段は接地電位とし、少なくともその一部分が前記マイクロ波プラズマに接するように配設するようにする。

そして、前記ガス供給手段の前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部分には導電処理を施すようにする。

本発明の方法において、前記マイクロ波アプリケーション手段より放射又は伝達されるマイクロ波エネルギーは、前記成膜空間と前記アプリケーション手段との間に設けられたマイクロ波透過性部材を介して前記成膜空間内に放射又は伝達するようにする。

前記マイクロ波透過性部材には接触させない範囲で、

14

前記マイクロ波アプリケーション手段を前記帯状部材の幅方向とほぼ平行となるように近接させて配設し、前記柱状の成膜空間内にマイクロ波エネルギーを放射又は伝達するようにする。

前記マイクロ波アプリケーション手段からは、前記帯状部材の幅方向とほぼ同じ長さに均一にマイクロ波エネルギーを放射又は伝達するようにする。

前記マイクロ波アプリケーション手段は、前記マイクロ波透過性部材を介して、前記成膜空間内に生起するマイクロ波プラズマから分離するようにする。

本発明の方法において、前記柱状の成膜空間内に放射又は伝達されたマイクロ波エネルギーは、前記成膜空間外へ漏洩しないようにする。

本発明の方法において、前記帯状部材の前記マイクロ波プラズマに曝される側の面には少なくとも導電処理を施すようにする。

更に、本発明の装置は、次のとおりのものである。即ち、長手方向に帯状部材を移動せしめ、その中途で前記帯状部材上に堆積膜を形成する堆積膜形成装置であって、該帯状部材を支持するため長手方向にそれらの間に所定の空間を空けて互いに平行に配されているローラーの組によって送り出し機構から巻き取り機構に長手方向に移動する途中に設けられ、該帯状部材が壁として機能して形成される成膜空間を形成するため該帯状部材を支持する成膜空間形成手段、マイクロ波の進行方向に対して垂直な一方に指向性を持たせて該成膜空間内に配される該帯状部材に向けてマイクロ波エネルギーを導入して前記成膜空間内にマイクロ波プラズマを発生するため、該成膜空間に接続されたマイクロ波アプリケーション手段、前記成膜空間内に生起された該マイクロ波プラズマから前記アプリケーション手段を分離するための分離手段、前記成膜空間内部を排気するための排気手段、前記成膜空間内に堆積膜形成原料ガスを導入するためのガス供給手段、前記マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御するためのバイアス電圧を印加するためのバイアス印加手段、前記帯状部材を加熱あるいは冷却するための温度制御手段、及び該マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御するためのバイアス印加手段を有することを特徴とする堆積膜形成装置である。

本発明の装置において、前記湾曲部形成手段は、少なくとも一組以上の、湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段とで構成され、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段とを、前記帯状部材の長手方向に間隙を残して配設される。

なお、前記湾曲部形成手段は、少なくとも一対の支持・搬送用ローラーと支持・搬送用リングとで構成され、前記一対の支持・搬送用ローラーは前記帯状部材の長手方向に間隙を残して平行に配設される。

本発明の装置において、前記バイアス印加手段を前記帯状部材から分離して配設する。

50

15

そして、前記バイアス印加手段は、少なくともその一部分が前記マイクロ波プラズマに接するように配設し、前記バイアス印加手段にバイアス電圧を印加させるようにするが、前記バイアス印加手段の前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部分には導電処理が施される。

更に、前記バイアス電圧としては、直流、脈流及び／又は交流が好適に用いられる。

本発明の装置において、前記バイアス印加手段は前記ガス供給手段を兼ねても良いし、前記ガス供給手段から分離して配設されても良い。

前記バイアス印加手段は単数又は複数のバイアス棒で構成される。

本発明の装置において、前記バイアス印加手段は前記帯状部材を兼ねて配設する場合には、前記ガス供給手段を接地し、少なくともその一部分が前記マイクロ波プラズマに接するように配設する。

そして、前記ガス供給手段の前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部分には導電処理を施す。

本発明の装置において、前記分離手段は、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間に残された間隙にはほぼ平行に近接させ、且つ、前記成膜室の外側に配設しても良いし、前記帯状部材を側壁として形成される柱状の成膜室の両端面のうちいずれか一方より、前記成膜室内に前記帯状部材の幅方向とはほぼ平行に突入させても良い。

また、前記分離手段は、ほぼ円筒形であっても良いし、又は、ほぼ半円筒形であっても良い。

一方、前記マイクロ波アプリケーション手段は、前記分離手段の周壁から隔てて、且つ、前記分離手段の内部に包含されるように配設させる。

本発明の装置において、前記分離手段には、冷却手段が設けられており、該冷却手段としては、前記分離手段の内周面に沿って流れる空気流である。

また、前記冷却手段は、前記分離手段の内部に配設され前記分離手段との間に冷却媒体を流すことが出来る導管構造とすべく、前記分離手段と同心状に構成されても良い。

本発明の装置において、前記マイクロ波アプリケーション手段はマイクロ波伝送用導波管であり、該導波管には、その長手方向にほぼ均一に前記成膜室内へマイクロ波エネルギーをマイクロ波の進行方向に対して垂直な一方に指向性をもたせて放射するために、実質的に方形の孔が開けてある。

なお、前記方形の孔は、前記導波管の片面に少なくとも1つ以上開けられており、この孔よりマイクロ波が放射される構造となっている。

また、前記方形の孔を複数開ける場合には、これらの孔を前記導波管の長手方向に間隔を隔てて配設する。

また、前記方形の孔は、単一で縦横比の大きい長方形

16

であっても良く、その寸法は、マイクロ波の1波長よりも大きい寸法で前記方形導波管の長手方向のほぼ全体の幅及び長さにはほぼ等しくする。

そして、前記方形の孔より、前記導波管の長手方向に対して、放射されるマイクロ波の少なくとも1波長以上の長さでマイクロ波エネルギーを均一に放射する構成とする。

また、前記方形の孔からはほぼ均一な密度でマイクロ波エネルギーを前記マイクロ波アプリケーション手段の全長に亘って確実に放射するように、前記方形の孔にはシャッター手段が設けられる。

本発明の装置において、前記帯状部材を湾曲させて形成する柱状の成膜室内に前記マイクロ波プラズマを閉じ込める構成とする。

本発明の装置において、前記帯状部材の前記マイクロ波プラズマに曝される側の面には、少なくとも導電性処理が施される。

更に、本発明の装置は、連続して移動する帯状部材上にマイクロ波プラズマCVD法により機能性堆積膜を連続的に形成する装置であって、前記帯状部材をその長手方向に連続的に移動させながら、その中途で湾曲させるための湾曲部形成手段を介して、前記帯状部材を側壁にして形成され、その内部を実質的に真空に保持し得る柱状の成膜室を有し、前記成膜室内にマイクロ波プラズマを生起させるための、エバネッセントマイクロ波エネルギーをマイクロ波の進行方向に対して垂直な一方に指向性をもたせて伝達させるようにしたマイクロ波アプリケーション手段と、前記マイクロ波アプリケーション手段から、マイクロ波の進行方向に対して垂直な一方に指向性をもって伝達されるエバネッセントマイクロ波エネルギーを、前記成膜室内に透過せしめ、且つ、該エバネッセントマイクロ波エネルギーによって前記成膜室内に生起したマイクロ波プラズマから前記マイクロ波アプリケーション手段を分離するための分離手段と、前記成膜室内を排気する排気手段と、前記成膜室内に堆積膜形成用原料ガスを導入するためのガス供給手段と、前記マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御するためのバイアス印加手段と、前記帯状部材を加熱及び／又は冷却するための温度制御手段とを備えていて、前記帯状部材の前記マイクロ波プラズマに曝される側の表面上に、連続して堆積膜を形成するようにしたことを特徴とする機能性堆積膜の連続形成装置である。

本発明の装置において、前記マイクロ波アプリケーション手段は、細長い遅波回路導波管であって、前記成膜室内へ該遅波回路導波管はその長手方向にほぼ均一にエバネッセント・マイクロ波エネルギーを伝達するようなしご状の構造を有する。

また、前記はしご状構造の長さは前記帯状部材の幅方向の長さにはほぼ等しくする。

そして、前記はしご状構造より、その長手方向に伝達

されるマイクロ波の少なくとも1波長以上の長さでエバネッセントマイクロ波エネルギーを均一に伝達する構造とする。

〔実験〕

本発明の装置を用いて、帯状部材上に高品質の機能性堆積膜を均一に形成するための、マイクロ波プラズマの生起条件及び帯状部材と分離手段との相対的位置関係等について検討するため、種々実験を行ったので、以下に詳述する。

実験例1〜9

本実験例においては、後述する装置例1で示す構成の装置において、搬送用リング104,105の側を排気孔とし、不図示の排気ポンプに接続し、第1表に示す種々の導波管及び孔加工寸法のマイクロ波アプリケータを用い、また、第2表に示すマイクロ波プラズマ放電条件にて、プラズマの安定性等について実験、評価を行った。評価結果を第3表に示す。なお、この放電実験においては帯状部材101を静止させた場合及び1.2m/minの搬送スピードで搬送させた場合とで行ったが、両者において放電の安定性については特に差異は認められなかった。

実験例10〜18

本実験例においては、後述する装置例5で示す構成の装置において、帯状部材とマイクロ波アプリケータとの配置を第5図(b)のごとく配置した装置を用い、第1表に示した種々の導波管及び孔加工寸法のマイクロ波アプリケータを用い、また、第4表に示すマイクロ波プラズマ放電条件にて、プラズマの安定性等について実験、評価を行った。

評価結果を第5表に示す。なお、この放電実験においては帯状部材101を静止させた場合及び1.2m/minの搬送スピードで搬送させた場合とで行ったが、両者において放電の安定性については特に差異は認められなかった。

実験例19〜28

本実験例においては、後述する装置例3で示す構成の装置において、搬送用リング104,105の側を排気孔とし、不図示の排気ポンプに接続し、第6表に示す種々の導波管及び孔、シャッター加工寸法のものを用い、また、第2表に示すマイクロ波プラズマ放電条件にて、プラズマの安定性等について実験、評価を行った。評価結果を第7表に示す。なお、この放電実験においては帯状部材101を静止させた場合及び1.2m/minの搬送スピードで搬送させた場合とで行ったが、両者において放電の安定性については特に差異は認められなかった。

実験例29〜38

本実験例においては、後述する装置例7で示す構成の装置において、第6表に示した種々の導波管及び孔、シャッター加工寸法のマイクロ波アプリケータを用い、また、第4表に示すマイクロ波プラズマ放電条件にて、プラズマの安定性等について実験、評価を行った。評価結果を第8表に示す。なお、この放電実験においては、

帯状部材を静止させた場合及び1.2m/minの搬送スピードで搬送させた場合とで行ったが、両者において放電の安定性について特に差異は認められなかった。

実験例39

本実験例においては、後述する装置例12(第7図)で示す装置にて、隔離容器400内に第13図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備させ、ニッケル製のガス導入管を兼ねるバイアス印加管1303への直流バイアス印加電圧を変化させたときのマイクロ波プラズマの制御性、プラズマ電位及び膜質への影響等について検討を行った。

バイアス印加電圧を、-300Vから+300Vまで10Vきざみで変化させた以外は、第2表に示したのと同様のマイクロ波プラズマ放電条件にてプラズマを生起させた。なお、マイクロ波アプリケータはNo.11のものを用いた。また、帯状部材の表面温度は250℃とし、搬送速度は60cm/minとした。また、各バイアス電圧を印加してからは10分間放電を維持させるようにした。

第14図にX軸にバイアス印加電圧、Y軸にバイアス電流値をとり、バイアス印加時におけるバイアス印加管と帯状部材との間の電流-電圧特性を求めた結果を示す。

同時に、直径0.3mm、長さ3mm(露出部分)のタングステン線を用いたシングルプローブを用いた探針法により、バイアス印加時のプラズマ電位 V_b を測定し、バイアスを印加させない時のプラズマ電位 V_0 に対する変化率 $\Delta V_b (=V_b/V_0)$ を求めた結果を第15図に示す。なお、前記シングルプローブは前記帯状部材の湾曲部分のほぼ中央、且つ内表面よりほぼ5cmの所に配設した。

これらの結果において、放電用の原料ガスの種類や流量によって変化はあるものの、概ねバイアス電圧を-220V以下、又は+220V以上とした場合には、成膜室内でスパーク等の異常放電が発生し、安定した放電状態の維持は困難であった。

しかしながら、マイクロ波プラズマの放電条件が一定の時にはバイアス電圧の増加にともない電流-電圧特性はほぼ増加傾向の直線関係を示し、プラズマ電位もバイアス電圧の増加とともに増加傾向を示すことが判った。即ち、バイアス電圧を変化させることでプラズマ電位を容易に安定して、再現性良く制御することができた。

引き続き、帯状部材としてのSUS430BA薄板上に堆積形成された膜について5mm×5mmの試料片を切り出し、その表面状態を超高分解能、低加速FE-SEM(日立製作所S-900型)にて観察したところ、バイアス電圧が-300V乃至+10Vの範囲では数百Å〜数千Å程度の表面荒れが目立ったが、+10V乃至+200Vの範囲ではほぼバイアス電圧の増加に伴って膜表面が平滑化していく傾向が認められた。そして、+200Vを超えた範囲では膜表面が再び荒れ始め、特に+220Vを超えて異常放電の多発した試料表面にはピンホールの発生も認められた。

また、マイクロ波電力が一定の条件下ではSiH₄等の電

離断面積の大きい原料ガスの流量比が増加するのに伴い、電流-電圧特性の傾きは大きくなり、一方、 H_2 等の電離断面積の小さい原料ガスの流量比が増加するのに伴い、電流-電圧特性の傾きは小さくなることが判った。

比較実験例1

実験例39において、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管1303をニッケル製のものからアルミニウム製のものに変えた以外は同様の条件で電流-電圧特性を測定した。ところが、バイアス印加電圧を0Vから+70V程度まで上昇させていった所、バイアス印加管1303は変形を始め、ついには溶断してしまうという現象が認められた。更に、バイアス印加管1303を銅性、真ちゅう製のものに変えて同様の測定を行ったところ、やはり前述と同様の現象が認められた。これらに対し、バイアス印加管1303をステンレス・スチール製、チタン製、バナジウム製、ニオブ製、タンタル製、モリブデン製、タングステン製等の高融点金属製、及びアルミナ・セラミックス管の表面にニッケル溶射を800 μ m行ったものに変えて同様の測定を行ったところ、ステンレス・スチール製のものを用いた場合にはバイアス印加電圧が+130Vを超えるあたりで変形が認められ、やはりついには溶断してしまった以外は、他の材質のものを用いた場合にはほぼ実験例39で得られたのと同様の測定結果が得られ、特に変形等の現象も認められなかった。

比較実験例2

実験例39において、帯状部材としてのSUS430BA薄板をPET（ポリエチレンテレフタレート）製シート（厚さ0.8mm）に変えた以外は同様の条件で電流-電圧特性を測定した。ところが、バイアス印加電圧を正又は負のいずれの側に印加しても流れる電流値は、実験例39で得られたのとはほぼ同等の値を示したものの、成膜室内での異常放電の開始電圧が-110V又は+110V程度であった。目視によりその状態を観察した所、スパークは前記バイアス印加管と帯状部材の支持・搬送用ローラーとの間で生じており、このスパークは用いた帯状部材が絶縁性故チャージアップ現象を示し、成膜室内にてバイアス印加管以外では唯一導電性部材にて構成されている前記支持・搬送用ローラーに過剰の電流が流れているためであることが判った。

また、堆積形成された膜の表面状態を実験例39で行ったのと同様の方法にて観察、評価したところ、膜表面はバイアス印加電圧の違いによらず数百Å～数千Å程度の表面荒れが生じたままであった。

比較実験例3

実験例39において、成膜室内に配設されるガス導入管を兼ねるバイアス印加管1303の位置を、成膜室のほぼ中心軸近く（第5図（a）、Oの位置）から、第5図

（a）中のOH'、OH、OA、OA'の方向へ30mm、60mm、90mmと30mmずつずらせた以外は、同様の条件で電流-電圧特性を測定した。なお、OA'方向へは120mm、150mmの場

合同様に測定を行った。

その結果、OH'、OH、OA、OA'方向へ30mm、60mmずらせた場合には実験例39と全く同様の結果が得られた。90mmずらせた場合には、スパーク等の異常放電の開始電圧がやや変化するものの、それ以外はやはり実験例39と同様の結果が得られた。一方OA'方向へ120mm、150mmずらせた場合においては、そもそも成膜室内への原料ガスの供給が十分に行われないために、プラズマが安定して生起しないのと相まって、バイアス電圧を印加してもバイアス電流はほとんど流れず、プラズマ電位の制御は実施困難であることが判った。

実験例40

本実験例においては、実験例39で用いた構成の装置を用い、第9表に示す種々の波形及び周波数条件のバイアス電圧をバイアス印加管1303に印加させたときのマイクロ波プラズマの制御性、プラズマ電位及び膜質への影響等について検討を行った。なお、マイクロ波プラズマ放電条件等は実験例39と同様とした。

バイアス電圧はファンクション・ジェネレータ（ヒューレット・パッカード社製HP8116A）で発生させた種々の波形出力を精密電力増幅器（エヌエフ回路ブロック社製4500シリーズ及び特注品）にて増幅させたもの、又は自作の整流回路装置にて出力させたものを同軸ケーブルを介して、バイアス印加管1303に印加させた。

放電の状況、プラズマ電位の変化率、膜表面観察等により、プラズマ電位の制御性について評価を行った結果を第9表中に示す。これらの結果より、比較的広い周波数範囲においてバイアス電圧を印加することによる効果が認められることが判った。

更に、バイアス電圧の周波数を固定して最大振幅電圧を種々変化させた場合には、ほぼ実験例39と同様の傾向、即ち、直流電圧を変化させたときと同様の傾向が認められ、特に、最大振幅電圧の増加によりスパーク等の異常放電の発生頻度が増加した。

これらの結果より、バイアス印加管に直流電圧以外の種々のバイアス電圧を印加させた場合においても、該バイアス電圧を変化させることでプラズマ電位を容易に、安定して、再現性良く制御できることが判った。

実験例41

本実験例においては、バイアス印加手段を第13図（B）に示した構成に変えた以外は実験例39と同様の条件で電流-電圧特性を測定した。

その結果、実験例39とほぼ同様の結果が得られ、ガス導入管1305とバイアス棒1304とが独立に配設されていてもバイアス電圧を変化させることでプラズマ電位を容易に、安定して、再現性良く制御できることが判った。

実験例42

本実験例においては、バイアス印加手段を第13図（C）に示した構成に変えた以外は実験例39と同様の条件で電流-電圧特性を測定した。

21

その結果、スパーク等の異常放電の開始電圧がやや変化したし、その時には特に成膜室内の支持・搬送用リングと帯状部材との接触部分での異常放電の発生が認められた以外は、ほぼ実験例39と同様の結果が得られた。ただし、膜表面が平滑化するバイアス電圧は、実験例39の場合と全く逆の極性、即ち、 $-10V$ 乃至 $-180V$ の範囲であった。勿論、この電圧範囲内においてはプラズマは安定していた。

従って、帯状部材にバイアス電圧を印加し、成膜室内にガス導入管を兼ねるアース棒1305を配設することでプラズマ電位を容易に、安定して、再現性良く制御できることが判った。

実験例43

本実験例においては、バイアス印加手段を第13図(D)に示した構成に変え、バイアス棒1304には実験例41と同様の条件で直流バイアス電圧を印加し、これとは独立にバイアス棒1306にはバイアス棒1304に印加した直流電圧 $1/4$ の電圧を印加したときのマイクロ波プラズマの制御性、プラズマ電位及び膜質への影響等について検討を行った。なお、マイクロ波プラズマ放電条件等は実験例39と同様とした。

その結果、スパーク等の異常放電の発生頻度が減少し、プラズマの安定性が向上した以外はほぼ実験例39と同様の結果が得られた。

従って、成膜室内に複数のバイアス棒を配設し、夫々独立にバイアス電圧を印加させることで、プラズマ電位を容易に、安定して再現性よく制御できることが判った。

実験例44

本実験例においては、実験例43にてバイアス棒1304に印加するバイアス電圧を直流電圧に変えて、実験例40で実施したのと同様の種々の波形及び周波数のバイアス電圧を印加させたときのマイクロ波プラズマの制御性、プラズマ電位及び膜質への影響等について検討を行った。なお、マイクロ波プラズマ放電条件等は実験例39と同様とした。

その結果、スパーク等の異常放電の発生頻度が減少し、また、異常放電の開始電圧もやや低下し、プラズマの安定性が向上した以外はほぼ実験例39と同様の結果が得られた。

従って、成膜室内に複数のバイアス棒を配設し、夫々独立にバイアス電圧を印加させることで、プラズマ電位を容易に、安定して、再現性よく制御できることが判った。

実験例45、46

実験例41及び42において、実験例40で実施したのと同様のバイアス電圧を印加させた実験を行った所、ほぼ実験例41及び42で得られたのと同様の効果が認められた。

比較実験例4～7

実験例2, 7, 21及び25において、第2表に示したマイ

22

クロ波プラズマ放電条件のうち、他の条件は変えず第10表に示すように圧力のみを種々変化させて、その時のプラズマの状態を安定性、均一性等の観点で評価した。評価について、最も安定した状態が得られた場合を◎、やや安定性、均一性に欠けるものの実用上問題のない場合を○、安定性、均一性に欠け実用上問題のある場合を△、全く放電をしなかったり、異常放電等があって実用的でない場合を×としてそれぞれランクづけし、第9表中にそれらの評価結果を示した。

これらからわかるように、比較的広い圧力範囲において安定して、均一なマイクロ波プラズマが形成されることがわかる。

なお、これらの結果は前記帯状部材が静止している場合でも、 $1.5m/min$ の搬送速度で搬送している時でも特に変化は認められなかった。

比較実験例8～11

実験例2, 7, 21及び25において、第2表に示したマイクロ波プラズマ放電条件のうち、他の条件は変えず第11表に示すようにマイクロ波電力のみを種々変化させて、その時のプラズマの状態を安定性、均一性等の観点で評価し、最も安定した状態が得られた場合を◎、やや安定性、均一性に欠けるものの実用上問題のない場合を○、安定性、均一性に欠け実用上問題のある場合を△、全く放電をしなかったり、異常放電等があって実用的でない場合を×としてランクづけし、第11表中にそれらの評価結果を示した。

これらからわかるように、比較的広いマイクロ波電力範囲において安定して、均一なマイクロ波プラズマが形成されることがわかる。

なお、これらの結果は前記帯状部材が静止している場合でも、 $1.5m/min$ の搬送速度で搬送している時でも特に変化は認められなかった。

比較実験例12～15

実験例2, 7, 21及び25において、第2表に示したマイクロ波プラズマ放電条件のうち、他の条件は変えず第12表に示すように L_1, L_2 のみを種々変化させて、その時のプラズマの状態を安定性、均一性等の観点で評価し、最も安定した状態が得られた場合を◎、やや安定性、均一性に欠けるものの実用上問題のない場合を○、安定性、均一性に欠け実用上問題のある場合を△、全く放電をしなかったり、異常放電等があって実用的でない場合を×としてランクづけし、第12表中にそれらの評価結果を示した。

これらからわかるように、 L_1, L_2 の少なくとも一方がマイクロ波の波長の $1/4$ 波長よりも大きい場合にはマイクロ波プラズマがチラついたり、マイクロ波の漏れが大きくなるが、いずれも $1/4$ 波長以下である場合においては安定して、均一なマイクロ波プラズマが形成されることがわかる。

なお、これらの結果は前記帯状部材が静止している場

23

合でも、1.5m/minの搬送速度で搬送している時でも特に変化は認められなかった。

比較実験例16～19

実験例2,7,21及び25において、第2表に示したマイクロ波プラズマ放電条件のうち、他の条件は変えず第13表に示すように L_3 のみを種々変化させて、その時のプラズマの状態を安定性、均一性等の観点で評価し、最も安定した状態が得られた場合を◎、やや安定性、均一性に欠けるものの実用上問題のない場合を○、安定性、均一性に欠け実用上問題のある場合を△、全く放電をしなかったり、異常放電等があつて実用的でない場合を×としてランクづけし、第13表中にそれらの評価結果を示した。

これらからわかるように、 L_3 がマイクロ波の波長の1/2波長以下では放電が不安定となるが、1/2波長以上においては安定して、均一なマイクロ波プラズマが形成されることがわかる。

ただし、 L_1, L_2 を1/4波長よりも大きく且つ、 L_3 が大きすぎる場合には、マイクロ波の漏れが大きく、放電も不安定であった。

なお、これらの結果は前記帯状部材が静止している場合でも、1.5m/minの搬送速度で搬送している時でも特に変化は認められなかった。

比較実験例20～23

実験例2,7,21及び25において、第2表に示したマイクロ波プラズマ放電条件のうち、他の条件は変えず第14表に示すように湾曲形状の内直径のみを種々変化させて、その時のプラズマの状態を安定性、均一性等の観点で評価し、最も安定した状態が得られた場合を◎、やや安定性、均一性に欠けるものの実用上問題のない場合を○、安定性、均一性に欠け実用上問題のある場合を△、全く放電をしなかったり、異常放電等があつて実用的でない場合を×としてランクづけし、第14表中にそれらの評価結果を示した。

これらからわかるように、比較的大きな内直径まで安定して、均一なマイクロ波プラズマが形成されることがわかる。

なお、これらの結果は前記帯状部材が静止している場合でも、1.5m/minの搬送速度で搬送している時でも特に変化は認められなかった。

比較実験例24～27

実験例11,18,30及び37において、第4表に示したマイクロ波プラズマ放電条件のうち、他の条件は変えず第15表に示すように圧力のみを種々変化させて、その時のプラズマの状態を安定性、均一性等の観点で評価し、最も安定した状態が得られた場合を◎、やや安定性、均一性に欠けるものの実用上問題のない場合を○、安定性、均一性に欠け実用上問題のある場合を△、全く放電をしなかったり、異常放電等があつて実用的でない場合を×としてランクづけし、第15表中にそれらの評価結果を示した。

24

これらからわかるように、比較的広い圧力範囲において安定して、均一なマイクロ波プラズマが形成されることがわかる。

なお、これらの結果は前記帯状部材が静止している場合でも、1.5m/minの搬送速度で搬送している時でも特に変化は認められなかった。

比較実験例28～31

実験例11,18,30及び37において、第4表に示したマイクロ波プラズマ放電条件のうち、他の条件は変えず第16表に示すようにマイクロ波電力のみを種々変化させて、その時のプラズマの状態を安定性、均一性等の観点で評価し、最も安定した状態が得られた場合を◎、やや安定性、均一性に欠けるものの実用上問題のない場合を○、安定性、均一性に欠け実用上問題のある場合を△、全く放電をしなかったり、異常放電等があつて実用的でない場合を×としてランクづけし、第16表中にそれらの評価結果を示した。

これらからわかるように、比較的広いマイクロ波電力範囲において安定して、均一なマイクロ波プラズマが形成されることがわかる。

なお、これらの結果は前記帯状部材が静止している場合でも、1.5m/minの搬送速度で搬送している時でも特に変化は認められなかった。

比較実験例32～35

実験例11,18,30及び37において、第4表に示したマイクロ波プラズマ放電条件のうち、他の条件は変えず第17表に示すように L_4 のみを種々変化させて、その時のプラズマの状態を安定性、均一性等の観点で評価し、最も安定した状態が得られた場合を◎、やや安定性、均一性に欠けるものの実用上問題のない場合を○、安定性、均一性に欠け実用上問題のある場合を△、全く放電をしなかったり、異常放電等があつて実用的でない場合を×としてランクづけし、第17表中にそれらの評価結果を示した。

これらからわかるように、 L_4 がマイクロ波の波長のほぼ1/2波長以下の範囲において安定して、均一なマイクロ波プラズマが形成されることがわかる。

なお、これらの結果は前記帯状部材が静止している場合でも、1.5m/minの搬送速度で搬送している時でも特に変化は認められなかった。

比較実験例36～39

実験例11,18,30及び37において、第4表に示したマイクロ波プラズマ放電条件のうち、他の条件は変えず第18表に示すように湾曲形状の内直径のみを種々変化させて、その時のプラズマの状態を安定性、均一性等の観点で評価し、最も安定した状態が得られた場合を◎、やや安定性、均一性に欠けるものの実用上問題のない場合を○、安定性、均一性に欠け実用上問題のある場合を△、全く放電をしなかったり、異常放電等があつて実用的でない場合を×としてランクづけし、第18表中にそれらの

評価結果を示した。

これらからわかるように、内直径が分離手段の直径のほぼ5倍の寸法までの範囲において安定して、均一なマイクロ波プラズマが形成されることがわかる。

なお、これらの結果は前記帯状部材が静止している場合でも、1.5m/minの搬送速度で搬送している時でも特に変化は認められなかった。

比較実験例40~43

実験例1及び40において、マイクロ波領域閉じ込め用のパンチングボードをSUS316L製の薄板の表面にアルミナ溶射を行ったものに変えた以外は、他の放電条件は変えず、プラズマの安定性等について同様の評価を行ったところ、いずれも特に差異は認められなかった。

実験結果の概要

本発明の方法及び装置において、マイクロ波プラズマの安定性、均一性等は、例えばマイクロ波アプリケーションの種類及び形状、成膜時の成膜室内の圧力、マイクロ波電力、マイクロ波プラズマの閉じ込めの程度、放電空間の体積及び形状等種々のパラメーターが複雑にからみ合って維持されているので、単一のパラメーターのみで最適条件を求めるのは困難であるが、本実験結果より、おおよそ次のような傾向及び条件範囲が判った。

圧力に関しては、好ましくは1~3mTorr乃至200~500mTorr、より好ましくは3~10mTorr乃至100~200mTorrであることが判った。マイクロ波電力に関しては、好ましくは300~700W乃至3000~5000W、より好ましくは300~700W乃至1500~3000Wであることが判った。更に、湾曲形状の内直径に関しては、分離手段の外周壁のマイクロ波プラズマ領域に曝される長さの好ましくは5倍程度、より好ましくは4倍程度の範囲に条件設定されることによってほぼ安定して、均一なマイクロ波プラズマが維持されることが判った。

また、マイクロ波プラズマ領域からのマイクロ波エネルギーの漏れ量が大きくなるとプラズマの安定性を欠くことが判り、帯状部材の湾曲端及び分離手段のいずれかで形成される隙間は好ましくはマイクロ波の1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下に設定されることが望ましいことが判った。

更に、本発明の方法及び装置において、マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御するには、プラズマの閉じ込められた成膜室内にバイアス電圧印加手段を設け、該バイアス印加手段に種々の直流電圧、又は脈流、交流電圧にて種々の波形、周波数、及び最大振幅電圧のバイアス電圧を印加させることが望ましいことが判った。また、前記バイアス電圧印加手段はガス導入管を兼ねても良く、あるいはガス導入管とは別に設けられたバイアス棒でも良いことが判った。そして、前記帯状部材にバイアス電圧を印加させてもほぼ同様にプラズマ電位の制御ができることが判った。前記バイアス電圧が直流電圧である場合には、膜特性の改善を図る目安としてその電圧

を好ましくは+10V乃至+200Vとするのが望ましいことが判った。

以下、前述の〔実験〕により判明した事実をもとに本発明の方法及び装置について更に詳しく説明する。

本発明の方法において、前記移動する帯状部材の中途において、湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段とを用いて前記帯状部材を湾曲させて形成される柱状の成膜空間の側壁の大部分は、前記移動する帯状部材で形成されるが、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間には前記帯状部材の長手方向に間隙が残されるようにする。

本発明の方法において、前記成膜空間の内壁面は、所望の電流密度のバイアス電流が流れるのに必要な導電性を有することが望ましい。そのためにはまず、前記帯状部材は導電性の材料で構成されることが望ましいが、少なくとも前記成膜空間に向いている側の面に導電処理が施されていることが必要である。

本発明の方法において、前記マイクロ波プラズマのプラズマ電位を制御するには、バイアス印加手段を前記成膜空間内に生起するプラズマに少なくともその一部分が接するように配設するのが望ましい。前記バイアス印加手段は成膜空間内に堆積膜形成用原料ガスを導入するためのガス供給手段を兼ねても良く、又、前記ガス供給手段とは別に設けられた単数本又は複数本のバイアス棒であっても良い。

前者の場合においては、バイアス電圧がガス供給手段を介して原料ガスボンベ、流量制御系、配管等のいわゆるガス供給系に印加されて感電、制御系の破損等の事故が発生しないように、該ガス供給系とバイアス電圧の印加される前記ガス供給とはその中途において絶縁分離されていることが望ましい。そして、その絶縁分離される位置は前記成膜空間に近接していることが好ましい。

前記ガス供給手段を兼ねるバイアス印加手段が前記マイクロ波プラズマに接する少なくとも一部には、前記バイアス電圧が印加されるように導電処理が施されていることが望ましいが、プラズマ加熱等により変形、破損、溶断等が発生しないようにその材質は配慮される必要がある。具体的には高融点金属又は高融点セラミックスの上に高融点金属をコーティング処理して構成することが望ましい。

また、前記ガス供給手段を兼ねるバイアス印加手段が前記成膜空間内に配設される位置は、前記マイクロ波プラズマがほぼ均一な導体として作用しているが故、前記マイクロ波プラズマに接して配設されている限り特に限定されないが、異常放電の発生等を抑える上で前記帯状部材の内表面からは好ましくは10mm以上、より好ましくは20mm以上離して配設するのが望ましい。

一方、後者の場合においては、前記バイアス棒を構成する材質及びその配設される位置等については前述のバイアス印加手段がガス供給手段を兼ねる場合と同様に配

27

慮される。ただし、前記ガス供給手段は誘電体で構成させることが、異常放電の発生抑制や、均一なプラズマ電位を前記成膜空間内で形成させる上で好ましいが、バイアス印加電圧が比較的低い場合等においては、特にその材質については制限されることはない。

本発明の方法において、前記バイアス棒又はガス供給手段を兼ねるバイアス印加手段が単数本配設される場合には、バイアス電圧として直流、脈流及び交流電圧を単独又は夫々を重畳させて印加させることが望ましく、前記バイアス棒が複数本配設される場合には、夫々に同電圧又は異なる電圧の直流電圧を印加させても良く、又、直流、脈流及び交流電圧のそれぞれを単独又は重畳させて印加させても良い。複数種のバイアス電圧を印加することより、プラズマ電位の制御範囲が広がるばかりでなく、プラズマの安定性、再現性及び膜特性の向上、欠陥の発生抑制等が図られる。前記交流電圧としては、好ましくは正弦波、方形波、三角波、パルス波、及びこれらを重畳させた波形等を挙げることができる。又、脈流電圧としては、好ましくは前記交流電圧を半波整流又は全波整流した波形、及びランプ波等を挙げることができる。更に、前記バイアス電圧の直流電圧又は最大振幅電圧は、形成される堆積膜の諸特性及び欠陥の発生率等との兼ね合いにて適宜設定されるが、プラズマの生起開始時から堆積膜の形成開始及び終了時までの間において一定に保たれていても良いが、形成される堆積膜の特性制御や欠陥発生抑制を図る上で連続的又は適宜の周期で変化させることが好ましい。特に、スパーク等の異常放電が発生した場合には、バイアス電圧の急激な変動が起こるので、電氣的にこれを検知し、直ちにバイアス電圧を低下させるか、又は一時中断させて、再び所定のバイアス電圧に復帰させることが、堆積膜の欠陥発生等を抑制する上で好ましい。勿論、これらの工程は手動にて行っても良いが、自動制御回路をバイアス印加手段の制御回路中に設けることが堆積膜の歩留り向上の上で好ましい。

本発明の方法において、前記バイアス印加手段は前記帯状部材を兼ねても良い。この場合には、前記成膜空間内に接地電極を設けるようにする。そして、前記接地電極は前記ガス供給手段を兼ねても良い。

本発明の方法において、前記帯状部材は導電性材料、又は、絶縁性材料の表面に導電性処理を施したもので構成するようにするが、少なくとも堆積膜形成時に前記帯状部材が加熱保持される温度において、十分な電流密度が確保される導電率を有する材料にて構成されることが必要である。具体的にはいわゆる金属、半導体等を挙げることができる。また、前記帯状部材上には素子分離の工程を容易にさせる等の目的で一部絶縁性部材で構成される領域を設けておいても良い。一方、前記絶縁性部材で構成される領域の面積が大きい場合には、その領域においてはプラズマ電位を制御された堆積膜の形成は行わ

28

れないが、微小面積である場合には導電性部材上に形成される膜とほぼ同じ特性を有する膜が形成される。

そして、本発明の方法において、前記柱状の成膜空間内にてマイクロ波プラズマを均一に生起させるには、前記帯状部材の幅方向に均一にマイクロ波エネルギーを放射又は伝達し得るマイクロ波アプリーター手段を、前記柱状の成膜空間内の両端面のいずれか一方より、前記帯状部材の幅方向とほぼ平行に突入させるか、又は、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間に長手方向に残された間隙とほぼ平行に近接させて配設するのが望ましい。前記マイクロ波アプリーター手段からはマイクロ波の進行方向に対して垂直な一方に指向性をもたせてマイクロ波エネルギーが放射又は伝達させるようにするが、いずれの場合においても、前記柱状の成膜空間内に放射又は伝達されたマイクロ波エネルギーは前記側壁を構成する帯状部材にて反射、散乱され前記成膜空間内に一様に充満し、同時にガス供給手段にて導入された堆積膜形成用原料ガスに効率よく吸収されるため、均一なマイクロ波プラズマを形成させることができる。

ただし、前記マイクロ波プラズマを安定して、再現性良く生起させるためには、前記成膜空間内にマイクロ波エネルギーを効率よく放射又は伝達させ、且つマイクロ波エネルギーが前記成膜空間内からの漏洩が生じないように配慮する必要がある。

たとえば、前者の場合においては、前記アプリーター手段の突入されていない一方の端面及び前記帯状部材の湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段との間に前記帯状部材の長手方向に残された間隙等からのマイクロ波エネルギーの漏洩がないようにすることが必要であり、前記端面及び前記間隙等を導電性部材で密封したり、穴径が用いるマイクロ波の波長の好ましくは $1/2$ 波長以下、より好ましくは $1/4$ 波長以下の金網、パンチングボードなどで覆うことが望ましい。

前記成膜空間内にマイクロ波アプリーター手段を突入させるにあたり、該マイクロ波アプリーター手段は前記側壁からほぼ等距離の位置に配設されることが望ましいが、前記側壁の湾曲形状が非対称である場合等においては特に配設される位置は制限されることはない。

また、後者の場合においては、マイクロ波エネルギーが前記マイクロ波アプリーター手段から指向性をもって放射又は伝達される方向は、前記帯状部材の湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段との間に残された間隙に向いていることが必要である。そして、マイクロ波エネルギーを効率良く前記柱状の成膜空間内に放射又は伝達せしめるには、前記湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段との間に残された間隙の前記帯状部材の長手方向の開口幅の最小の寸法はマイクロ波の波長の好ましくは $1/4$ 波長以上、より好ましくは $1/2$ 波長以上とするのが望ましい。

29

また、前記間隙と前記マイクロ波アプリアケータ手段が配設される間隔を大きくしすぎた場合には前記成膜空間内へのマイクロ波エネルギーの放射又は伝達量が減少すると共に、放射又は伝達されたマイクロ波エネルギーの閉じ込めが不十分となる場合がある。

ただし、前記マイクロ波エネルギーの放射又は伝達方向と前記開口幅、及び前記間隙と前記マイクロ波アプリアケータ手段との間隔とは前記柱状の成膜空間内へマイクロ波エネルギーを効率良く供給する上で重要な意味を持っているが相互に関係しあっているため最も効率が上げられるように適宜調整、配置するのが好ましい。

なお、前記柱状の成膜空間の両端面からはマイクロ波の漏洩がないように導電性部材で密封したり、穴径が用いるマイクロ波の波長の好ましくは1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下の金網、パンチングボード等で覆うことが望ましい。

本発明の方法において、前記移動する帯状部材を前記湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段とを用いて湾曲させて形成される柱状の成膜空間の両端面の形状としては、前記成膜空間内に放射又は伝達されたマイクロ波エネルギーがほぼ均一に該成膜空間内に充填するようにされるのが好ましく、円形状、楕円形状、方形、多角形状に類似する形であってほぼ対称な形で比較的滑らかな湾曲形状であることが望ましい。勿論、前記湾曲開始端形成手段と前記湾曲終了端形成手段との間に前記帯状部材の長手方向に残された間隙部分においては、前記端面形状は不連続となる場合がある。

本発明の方法において、前記湾曲開始端形成手段と湾曲終了端形成手段とは前記移動する帯状部材の長手方向に少なくとも2ヶ所配設され、前記帯状部材を湾曲せしめ、該湾曲した帯状部材を側壁とした柱状の成膜空間が形成される。湾曲形状は、その中で生起されるマイクロ波プラズマの安定性、均一性を保つ上で常に一定の形状が保たれることが好ましく、前記帯状部材は前記湾曲開始端形成手段及び前記湾曲終了端形成手段によってシワ、たるみ、横ずれ等が生ぜぬように支持されるのが望ましい。そして、前記湾曲開始端形成手段及び前記湾曲終了端形成手段に加えて、湾曲形状を保持するための支持手段を設けても良い。具体的には前記湾曲した帯状部材の内側又は外側に所望の湾曲形状を連続的に保持するための支持手段を設ければ良い。前記湾曲した帯状部材の内側に前記支持手段を設ける場合には、堆積膜の形成される面に対して接触する部分をできるだけ少なくするように配慮する。例えば、前記帯状部材の両端部分に前記支持手段を設けるのが好ましい。

前記帯状部材としては、前記湾曲形状を連続的に形成できる柔軟性を有するものを用い、湾曲開始端、湾曲終了端及び中途の湾曲部分においては滑らかな形状を形成させることが望ましい。

前記成膜空間内にガス供給手段により導入された堆積

30

膜形成用原料ガスは、効率良く前記成膜空間外に排気され前記成膜空間内は前記マイクロ波プラズマが均一に生起される程度の圧力に保たれるようにするが、特にその排気される方向について制限はない。しかし、その排気孔においては、その箇所からのマイクロ波の漏洩がなく、且つ、原料ガスの排気は効率良くなされるように配慮される必要がある。勿論、複数の排気孔より原料ガスの排気となされる場合には、前記成膜空間内でのガスの拡散、流型等がほぼ均一になされるようにするのが好ましく、排気孔の数を制限したりしても良い。

前記柱状の成膜空間内においてマイクロ波プラズマを均一に安定して生起、維持させるためには、前記成膜空間の形状及び容積、前記成膜空間内に導入する原料ガスの種類及び流量、前記成膜空間内の圧力、前記成膜空間内へ放射又は伝達されるマイクロ波エネルギー量、マイクロ波の整合、及びバイアス印加電圧等について各々最適な条件があるものの、これらのパラメータは相互に有機的に結びついており、一概に定義されるものではなく、適宜好ましい条件を設定するのが望ましい。

本発明の方法によれば、帯状部材を側壁とした成膜空間を形成し、且つ、該成膜空間の側壁を構成する前記帯状部材を連続的に移動せしめると共に、前記成膜空間の側壁を構成する帯状部材の幅方向に対して均一にマイクロ波エネルギーを放射又は伝達せしめるマイクロ波アプリアケータ手段を具備させ、マイクロ波プラズマの生起・維持条件及びバイアス印加条件を調整、最適化することによって、大面積にわたって高品質の機能性堆積膜を連続して、均一性及び再現性良く形成することができる。

また、本発明の方法によれば、プラズマ電位を適宜制御することによって、所望の特性を有し、欠陥の少ない高品質の機能性堆積膜を連続して効率良く高い歩留りで形成することができる。

本発明の方法が従来の堆積膜形成方法から客観的に区別される点は、成膜空間を柱状とし、その側壁が連続的に移動しつつ、構造材としての機能を果たし、且つ、堆積膜形成用の支持体をも兼ねるようにした点にある。

ここで、構造材としての機能とは、特に、成膜用の雰囲気空間すなわち成膜空間と成膜用には関与しない雰囲気空間とを物理的、化学的に隔離する機能であって、具体的には、例えば、ガス組成及びその状態の異なる雰囲気形成したり、ガスの流れる方向を制限したり、更には、圧力差の異なる雰囲気形成したりする機能を意味するものである。

即ち、本発明の方法は、前記帯状部材を湾曲させて柱状の成膜空間の側壁を形成し、他の残された壁面、すなわち両端面及び前記側壁の一部に残された間隙のうちのいずれかの箇所より、堆積膜形成用の原料ガス及びマイクロ波エネルギーを前記成膜空間内に供給し、また、排気させることによって、マイクロ波プラズマを前記成膜

31

空間内に閉じ込め、前記側壁を構成する帯状部材上に機能性堆積膜を形成せしめるものであり、前記帯状部材そのものが成膜空間を成膜用には関与しない外部雰囲気空間から隔離するための構造材としての重要な機能を果たしているとともに、堆積膜形成用の支持体として用いることもできる。

従って、前記帯状部材を側壁として構成される成膜空間の外部の雰囲気は、前記成膜空間内とは、ガス組成及びその状態、圧力等について相当異なる状態となっている。

一方、従来の堆積膜形成方法においては堆積膜形成用の支持体は、堆積膜を形成するための成膜空間内に配設され、専ら、該成膜空間にて生成する例えば堆積膜形成用の前駆体等を堆積させる部材としてのみ機能するものであり、本発明の方法におけるように前記成膜空間を構成する構造材として機能させるものではない。

また、従来法であるRFプラズマCVD法、スパッタリング法等においては、前記堆積膜形成用の基板又は支持体は放電の生起、維持のための電極を兼ねることはあるがプラズマの閉じ込めは不十分であり、成膜用には関与しない外部雰囲気空間との隔離は不十分であって、構造材として機能しているとは言い難い。

一方、本発明の方法は、機能性堆積膜形成用の支持体として機能し得る帯状部材を前記成膜空間の側壁として用い、前記構造材としての機能を発揮せしめると共に、前記帯状部材上への機能性堆積膜の連続形成をも可能にするものである。

本発明の方法において、前記帯状部材を用いて柱状の成膜空間の側壁を形成し、該柱状の成膜空間内にマイクロ波エネルギーを前記帯状部材の幅方向に均一に放射又は伝達させて、前記柱状の成膜空間内にマイクロ波を閉じ込めることによって、マイクロ波エネルギーは効率良く前記柱状の成膜空間内で消費されて、均一なマイクロ波プラズマが生起され、形成される堆積膜の均一性も高まる。更には、前記マイクロ波プラズマに曝される側壁を構成する帯状部材を絶えず連続的に移動させ、前記成膜空間外へ排出させることによって、前記帯状部材上に、その移動方向に対して均一性の高い堆積膜を形成することができる。

勿論、前記帯状部材が相当幅広のものであっても、前記マイクロ波アプリケーション手段からのマイクロ波エネルギーの放射又は伝達量がその長手方向に均一に保たれる限り対応できる。

本発明の方法においては、前記帯状部材で成膜空間を形成し、該成膜空間内でのみ堆積膜を形成せしめるように、前記成膜空間外におけるガス組成及びその状態は前記成膜空間内とは異なるように条件設定する。例えば、前記成膜空間外のガス組成については、堆積膜形成には直接関与しないようなガス雰囲気としても良いし、前記成膜空間外から排出される原料ガスを含んだ雰囲気であっ

32

ても良い。また、前記成膜空間内にはマイクロ波プラズマが閉じ込められているのは勿論であるが、前記成膜空間外には前記マイクロ波プラズマが漏洩しないようにすることが、プラズマの安定性、再現性の向上や不要な箇所への膜堆積を防ぐ上でも有効である。具体的には前記成膜空間の内外で圧力差をつけたり、電離断面積の小さいいわゆる不活性ガス、Heガス等の雰囲気を形成したり、あるいは、積極的に前記成膜空間内からマイクロ波の漏洩が起こらないような手段を設けることが有効である。マイクロ波の漏洩防止手段としては、前記成膜空間の内外を結ぶ間隙部分を導電性部材で密封したり、穴径が好ましくは用いるマイクロ波の波長の1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下の金網、パンチングボードで覆っても良く、また、前記成膜空間の内外を結ぶ間隙の最大寸法がマイクロ波の波長の好ましくは1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下とするのが望ましい。また、前記成膜空間の外部の圧力を前記成膜空間内の圧力に比較して非常に低く設定するか又は逆に高く設定することによっても、前記成膜空間外でマイクロ波プラズマが生起しないような条件設定ができる。

このように、前記帯状部材に成膜空間を構成する構造材としての機能をもたせることに、本発明の方法の特徴があり、従来の堆積膜形成方法とは区別され、更に多大な効果をもたらす。

本発明の方法において、前記マイクロ波アプリケーション手段から用いる帯状部材の幅方向の長さに対して少なくともほぼ均一にマイクロ波の進行方向に対して垂直な一方向に指向性をもたせてマイクロ波エネルギーを放射又は伝達させるには漏れ波式又は遅波回路式のうちのいずれかの方式が好適に採用される。いずれの方式においてもマイクロ波の放射又は伝達量はマイクロ波の進行方向に対して均一となるように配慮する。また、前記マイクロ波アプリケーション手段は、前記成膜空間内に生起するマイクロ波プラズマから、マイクロ波透過性部材にて分離する。こうすることによって、前記マイクロ波アプリケーション手段から放射又は伝達されるマイクロ波エネルギーは外部環境の変化によらずその長手方向に均一に保たれる。例えば、前記分離手段の外周壁上に堆積膜が堆積しマイクロ波の絶対透過量が変化するような場合においても、少なくとも長手方向でのマイクロ波プラズマの均一性は保たれるわけであり、更に、前記分離手段を均一に効率良く冷却できる構造とすることによって局所的なマイクロ波の透過の不均一性をも回避できる。また、前記分離手段の冷却さえ十分に行われるならば、相当の高パワープロセスにも対応できる方法となる。

以下、本発明のマイクロ波プラズマCVD装置の構成及び特徴点について更に詳細に順を追って記載する。

本発明の装置によれば、マイクロ波プラズマ領域を移動しつつある帯状部材で閉じ込めることにより、前記マイクロ波プラズマ領域内で生成した堆積膜形成に寄与す

る前駆体を高い収率で帯状部材上に捕獲し、更には堆積膜を連続して帯状部材上に形成できるため、堆積膜形成用原料ガスの利用効率を飛躍的に高めることができる。

更には、本発明のマイクロ波アブリケーター手段を用いることにより、前記マイクロ波アブリケーター手段の長手方向に生起するマイクロ波プラズマの均一性が高められているため、前記帯状部材の幅方向に形成される堆積膜の均一性が優れているのは勿論のこと、前記帯状部材を前記マイクロ波アブリケーター手段の長手方向に対してほぼ垂直方向に連続的に搬送することにより、前記帯状部材の長手方向に形成される堆積膜の均一性にも優れたものとなる。

また、本発明の装置によれば、連続して安定に均一性良く放電が維持できるため、長尺の帯状部材上に連続して、安定した特性の機能性堆積膜を堆積形成でき、界面特性の優れた積層デバイスを作製することができる。

また、本発明のマイクロ波アブリケーター手段を用い、その孔径や開口率を種々変化させることにより、長手方向に亘って均一性の高いマイクロ波プラズマを生起させることができる。

更には、本発明の装置によれば、バイアス印加手段に適宜のバイアス電圧を単独又は重畳させて印加させることにより、所望のプラズマ電位を制御することができる。そして、そのことにより、高品質で欠陥の少ない機能性堆積膜を連続して効率良く、高い歩留りで再現性良く形成することができる。

本発明の装置において、前記帯状部材を構造材として機能させるにあたり、前記成膜室の外部は大気であっても良いが、前記成膜室内への大気の流入によって、形成される機能性堆積膜の特性に影響を及ぼす場合には適宜の大気流入防止手段を設ければ良い。具体的にはリング、ガスケット、ヘリコフレックス、磁性流体等を用いた機械的封止構造とするか、又は、形成される堆積膜の特性に影響が少ないかあるいは効果的な希釈ガス雰囲気、又は適宜の真空雰囲気形成するための隔離容器を周囲に配設することが望ましい。前記機械的封止構造とする場合には、前記帯状部材が連続的に移動しながら封止状態を維持できるように特別配慮される必要がある。本発明の装置と他の複数の堆積膜形成手段を連結させて、前記帯状部材上に連続して堆積膜を積層させる場合には、ガスゲート手段等を用いて各装置を連結させるのが望ましい。また、本発明の装置のみを複数連結させる場合には、各装置において成膜室は独立した成膜雰囲気となっているため、前記隔離容器は単一でも良いし、各々の装置に設けても良い。

本発明の装置において、前記成膜室の外部の圧力は減圧状態でも加圧状態でも良いが、前記成膜室内との圧力差によって前記帯状部材が大きく変形するような場合には適宜の補助構造材を前記成膜室内に配設すれば良い。該補助構造材としては、前記成膜室の側壁とほぼ同一の

形状を、適宜の強度を有する金属、セラミックス又は強化樹脂等で構成される線材、薄板等で形成したものであることが望ましい。また、該補助構造材の前記マイクロ波プラズマに曝されない側の面に対向する前記帯状部材上は、実質的に該補助構造材の影となる故堆積膜の形成はほとんどなされないので前記補助構造材の前記帯状部材上への投影面積は可能な限り小さくなるように設計されるのが望ましい。

また、該補助構造材を前記帯状部材に密着させ、且つ前記帯状部材の搬送速度に同期させて回転又は移動させることにより、前記補助構造材上に施されたメッシュパターン等を前記帯状部材上に形成させることもできる。

本発明の装置において好適に用いられる帯状部材の材質としては、マイクロ波プラズマCVD法による機能性堆積膜形成時に必要とされる温度において変形、歪みが少なく、所望の強度を有するものであることが好ましく、具体的にはステンレススチール、アルミニウム及びその合金、鉄及びその合金、銅及びその合金等の金属の薄板及びその複合体、及びそれらの表面に異種材質の金属薄膜をスパッタ法、蒸着法、鍍金法等により表面コーティング処理を行ったもの。又、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、エポキシ等の耐熱性樹脂性シート又はこれらとガラスファイバー、カーボンファイバー、ホウ素ファイバー、金属繊維等との複合体の表面に金属単体又は合金、及び透明導電性酸化物(TCO)等を鍍金、蒸着、スパッタ、塗布等の方法で導電性処理を行ったものが挙げられる。また、前述の構成の帯状部材の導電性処理面上に SiO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN 、及び前述の耐熱性樹脂等の絶縁性薄膜を一部形成させたものを用いることもできる。

また、前記帯状部材の厚さとしては、前記搬送手段による搬送時に形成される湾曲形状が維持される強度を発揮する範囲内であれば、コスト、収納スペース等を考慮して可能な限り薄い方が望ましい。具体的には、好ましくは0.01mm乃至5mm、より好ましくは0.02mm乃至2mm、最適には0.05mm乃至1mmであることが望ましいが、比較的金属等の薄板を用いた方が厚さを薄くしても所望の強度が得られやすい。前記帯状部材の幅寸法については、本発明のマイクロ波アブリケーター手段を用いる限りその長手方向に対するマイクロ波プラズマの均一性が保たれるので特に制限はないが、前記湾曲形状が維持される程度であることが好ましく、具体的には好ましくは5cm乃至200cm、より好ましくは10cm乃至150cmであることが望ましい。

更に、前記帯状部材の長さについては、特に制限されることはなく、ロール状に巻き取られる程度の長さであっても良く、長尺のものを溶接等によって更に長尺化したものであっても良い。

本発明の装置において、前記帯状部材を連続的に湾曲させながら支持・搬送する手段としては、搬送時に前記

带状部材がたるみ、シワ、横ズレ等を生ずることなく、その湾曲した形状を一定に保つことが必要である。例えば、所望の湾曲形状を有する支持・搬送用リングを少なくとも一対設け、該支持・搬送用リングにて前記带状部材の好ましくは両端を支持し、またその形状に沿わせて湾曲させ、更に前記带状部材の長手方向に設けられた少なくとも一対の湾曲開始端形成手段及び湾曲終了端形成手段としての支持・搬送用ローラーにて絞り込み、ほぼ柱状に湾曲させ、更に前記支持・搬送用リング及び支持・搬送用ローラーの少なくとも一方に駆動力を与えて、湾曲形状を維持しつつ前記带状部材をその長手方向に搬送せしめる。なお、前記支持・搬送用リングにて前記带状部材を支持・搬送する方法としては単なる滑り摩擦のみによっても良いし、あるいは前記带状部材にスプロケット穴等の加工を施し、又前記支持・搬送用リングについてもその周囲に鋸刃状の突起を設けたいわゆるギア状のものも用いたりしても良い。

前記支持・搬送用リングの形状については、好ましくは湾曲形状を形成するにあたり、円形状であることが望ましいが、楕円状、方形状、多角形状であっても連続的に一定してその形状を保つ機構を有するものであれば特に支障はない。搬送速度を一定に保つことが、前記湾曲形状にたるみ、シワ、横ズレ等を生ぜしめることなく搬送する上で重要なポイントとなる。従って、前記支持・搬送機構には前記带状部材の搬送速度の検出機構及びそれによるフィードバックのかけられた搬送速度調整機構が設けられることが望ましい。また、これらの機構は半導体デバイスを作製する上での膜厚制御に対しても多大な効果をもたらす。

また、前記支持・搬送用リングはその目的上プラズマに曝される程度の差はあれ、マイクロ波プラズマ領域内に配設されることとなる。従って、マイクロ波プラズマに対して耐え得る材質、すなわち耐熱性、耐腐食性等に優れたものであることが望ましく、又、その表面には堆積膜が付着し、長時間の堆積操作時には該付着膜が剥離、飛散し、形成しつつある堆積膜上に付着して、堆積膜のピンホール等の欠陥発生の原因となり、結果的には作製される半導体デバイスの特性悪化や歩留り低下の原因となるので、前記堆積膜の付着係数が低い材質もしくは付着しても相当の膜厚まで強い付着力を保持し得る材質及び表面形状のもので構成されることが望ましい。具体的材質としては、ステンレススチール、ニッケル、チタン、バナジウム、タングステン、モリブデン、ニオブ及びその合金を用いて加工されたもの、またはその表面にアルミナ、石英、マグネシア、ジルコニア、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム等のセラミックス材料を溶射法、蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、CVD法等によりコーティング処理したもの、または前記セラミックス材料の単体もしくは複合体で成形加工したもの等を挙げることができる。また、表面形状と

しては鏡面加工、凹凸加工等堆積される膜の応力等を考慮して適宜選択される。

前記支持・搬送用リングに付着した堆積膜は剥離、飛散等が発生する以前に除去されることが好ましく、真空中にてドライエッチング又は分解後ウェットエッチング、ビーズブラスト等の化学的、物理的手法によって除去されることが望ましい。

前記支持・搬送用ローラーは、前記支持・搬送用リングに比較して前記带状部材に接触する面積は大きく設計されるので、前記带状部材との熱交換率は大きい。従って、該支持・搬送用ローラーで前記带状部材の温度が極端に上昇又は低下することのないように適宜温度調整がなされる機構を有するものであることが望ましい。しかるに、少なくとも一対以上設けられる支持・搬送用ローラーの設定温度が異なるということもあり得る。更に、前記支持・搬送用ローラーには前記带状部材の搬送張力検出機構が内蔵されることも搬送速度を一定に保持する上で効果的である。

更に、前記支持・搬送用ローラーには前記带状部材の搬送時のたわみ、ねじれ、横ずれ等を防ぐためにクラウン機構が設けられることが好ましい。

本発明において形成される湾曲形状は、前記分離手段に近接するか、もしくは前記分離手段を包含するように柱状に形成される。

前記带状部材を側壁として形成される柱状の成膜室の両端面の形状としては、ほぼ円形状、楕円状、方形状、多角形状等であって、且つ前記マイクロ波アプリケーション手段の中心軸に対してほぼ対称形であることが、堆積膜の均一性を高める上で望ましい。また、前記湾曲部分の長さはマイクロ波プラズマ領域の体積を決定し、実質的には前記带状部材が搬送中に前記マイクロ波プラズマ領域に曝される時間と相関して形成される堆積膜の膜厚を決定し、且つ、前記分離手段の前記マイクロ波プラズマに曝される周囲長との比において堆積膜形成用原料ガスの利用効率が決まる。従って、前記湾曲部分の長さは前記分離手段の周囲長の好ましくは5倍以内、より好ましくは4倍以内に設定されることが望ましい。そして、前記マイクロ波プラズマ領域において、安定したマイクロ波プラズマを維持するためのマイクロ波電力密度(W/cm^2)は用いられる原料ガスの種類及び流量、圧力、マイクロ波アプリケーションのマイクロ波の放射、伝達能力、及びマイクロ波プラズマ領域の絶対体積等の相関によって決まり、一概に定義することは困難である。

本発明の装置において、前記成膜室内で堆積される膜の膜厚を制御するためには、前記側壁の一部を覆い隠すような基板カバーを挿入させるのが好ましい。

本発明の装置において、前記带状部材が湾曲して柱状を形成しなくとも、前記マイクロ波アプリケーションの孔手段の向いている側に対向して水平又はやや湾曲した形状で搬送されても特にマイクロ波プラズマの放電条件等

37

について支障をきたすようなことはない。

前記帯状部材を太陽電池用の基板として用いる場合には、該帯状部材が金属等の電気導電性である場合には直接電流取り出し用の電極としても良いし、合成樹脂等の電気絶縁性である場合には堆積膜の形成される側の表面にAl, Ag, Pt, Au, Ni, Ti, Mo, W, Fe, V, Cr, Cu, ステンレス、真ちゅう、ニクロム、 SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ (ITO) 等のいわゆる金属単体又は合金、及び透明導電性酸化物(TCO)を鍍金、蒸着、スパッタ等の方法であらかじめ表面処理を行って電流取り出し用の電極を形成しておくことが望ましい。また、素子分離の工程を容易にさせる目的で、一部絶縁膜を形成させておいても良い。

勿論、前記帯状部材が金属等の電気導電性のものであっても、長波長光の基板表面上での反射率を向上させたり、基板材質と堆積膜との間での構成元素の相互拡散を防止したり短絡防止用の干渉層とする等の目的で異種の金属層等を前記基板上の堆積膜が形成される側に設けても良い。又、前記帯状部材が比較的透明であって、該帯状部材の側から光入射を行う層構成の太陽電池とする場合には前記透明導電性酸化物や金属薄膜等の導電性薄膜をあらかじめ堆積形成しておくことが望ましい。

また、前記帯状部材の表面性としてはいわゆる平滑面であっても、微小の凹凸面であっても良い。微小の凹凸面とする場合にはその凹凸形状は球状、円錐状、角錐状等であって、且つその最大高さ(Rmax)が好ましくは500Å乃至5000Åとすることにより、該表面での光反射が乱反射となり、該表面での反射光の光路長の増大をもたらす。

本発明の装置における前記分離手段は、前記成膜室に近接又は突入して配設され、前記成膜室内にマイクロ波エネルギーを放射又は伝達するためのマイクロ波アプリケーション手段をその内側に包含する構造を有するものである。従って、前記成膜室内の真空雰囲気と前記マイクロ波アプリケーション手段の設置されている外気とを分離し、その内外間に存在している圧力差に耐え得るような構造に設計される。具体的には、好ましくは円筒形又は半円筒形であることが望ましく、他に全体的に滑らかな曲面をもつ形状のものであってもよい。

また、前記分離手段の周壁の厚さは、用いられる材質によって多少の差はあるが、概ね好ましくは0.5mm乃至5mmであることが望ましい。その材質としては、マイクロ波アプリケーション手段から放射又は伝達されるマイクロ波エネルギーを最小の損失で前記成膜室中へ透過させることができ、また、前記成膜室内への大気の流れが生じない気密性の優れたものが好ましく、具体的には石英、アルミナ、窒化ケイ素、ベリリア、マグネシア、ジルコニア、窒化ホウ素、炭化ケイ素等のガラス又はフェインセラミックス等が挙げられる。

前記分離手段が円筒形又は半円筒形である場合にはその直径(内径)は、用いられるマイクロ波アプリケーション

38

手段がその内側に包含され且つ該マイクロ波アプリケーション手段が前記分離手段の内周壁に接することがない必要最低限の寸法に設定されることが望ましい。

また、前記分離手段において、前記マイクロ波アプリケーション手段が挿入される側と反対側の端部にはマイクロ波閉じ込め手段もしくはグミロードを設けることが望ましい。前者の場合においては前記帯状部材の端部から突出している部分のほとんどを金属、金網等の導電性部材で覆い、アースすることが好ましく、特に高パワーレベルでマイクロ波の整合に不都合が生じる可能性がある場合には、後者の手段を設けることが好ましい。

更に、前記分離手段において、前記マイクロ波アプリケーション手段が挿入される側に突出している部分についても金属、金網等の導電性部材で覆い、前記導波管及び前記隔離容器等にアースすることが安全上好ましい。

また、前記分離手段はマイクロ波エネルギー及び/又はプラズマエネルギーによる加熱によって熱劣化(ヒビ割れ、破壊)等を起こすことを防止するため均一に冷却されることが好ましい。

具体的には、前記冷却手段は前記分離手段の内周面に沿って流れる空気流であってもよいし、前記分離手段とほぼ相似の形状で、前記分離手段の内部に同心状に形成された囲いで前記分離手段との間に導管を構成し、該導管に水、オイル、フロンのような冷却流体を流すものであっても良い。

一方、本発明の円筒形等の前記分離手段は、普通の遅波回路式マイクロ波アプリケーションと一緒にもよく、その場合、前記遅波回路式マイクロ波アプリケーションから伝送されるマイクロ波エネルギーはエバネッセント波を介して前記成膜室内に結合するようになっている。このことにより、薄い肉厚の分離手段を利用し、該分離手段を十分に低い温度まで冷却することで、比較的高いパワーのマイクロ波エネルギーを前記成膜室内へ導入しても、発生する熱によって前記分離手段にひび割れ等の破壊を生じさせることなく、高電子密度のプラズマを生起することができる。

また、本発明の装置において、前記分離手段の外周面のうち少なくともマイクロ波プラズマ領域に接している部分には、前記帯状部材上と同様膜堆積が起こる。従って、堆積する膜の種類、特性にもよるが、該堆積膜によって前記マイクロ波アプリケーション手段から放射、伝達されるマイクロ波エネルギーが吸収又は反射等され、前記帯状部材によって形成される成膜室内へのマイクロ波エネルギーの放射、伝達量が減少し、放電開始直後に比較して著しくその変化量が増大した場合には、マイクロ波プラズマの維持そのものが困難になるばかりでなく、形成される堆積膜の堆積速度の減少や特性等の変化を生じることがある。このような場合には、前記分離手段に堆積される膜をドライエッチング、ウェットエッチング、又は機械的方法等により除去すれば初期状態を復元

できる。特に、真空状態を維持したまま堆積膜の除去を行う方法としてはドライエッチングが好適に用いられる。また、前記分離手段を真空保持のまま回転させ、マイクロ波プラズマに曝された部分をマイクロ波プラズマ領域外へ移動させ、前記マイクロ波プラズマ領域とは異なる領域で、堆積した膜を除去し、再びマイクロ波プラズマ領域まで回転させて用いるといった連続的手法を採用することもできる。更には、前記分離手段の外周面に沿って、該分離手段とほぼ同等のマイクロ波透過性を有する材質からなるシートを連続的に送ることによって、該シートの表面上に堆積膜を付着、形成させ、前記マイクロ波プラズマ領域外へ排出するといった手法を採用することもできる。

本発明におけるマイクロ波アプリケーター手段は、マイクロ波電源より供給されるマイクロ波エネルギーを前記成膜室内の内部に放射して、前記ガス導入手段から導入される堆積膜形成用原料ガスをプラズマ化し維持させることができる構造を有するものである。具体的には、末端部が開口端となっている導波管が好ましく用いられる。該導波管としては、具体的には、円形導波管、方形導波管、楕円導波管等のマイクロ波伝送用導波管を挙げることができる。ここでは開口端とされることにより前記導波管の末端部において定在波がたつことを防止できる。一方、前記導波管の末端部は閉口端であっても特に支障をきたすことはない。

本発明の装置において、マイクロ波アプリケーター用として好適に用いられる円形導波管の寸法としては、使用されるマイクロ波の周波数帯（バンド）及びモードによって適宜設計される。設計にあたっては、前記円形導波管内での伝送ロスが少なく、又、なるべく多重モードが発生しないように配慮されることが好ましく、具体的には、EIAJ規格円形導波管等の他、2.45GHz用の自社規格として、内直径90mm、100mmのもの等を挙げることができる。

なお、マイクロ波電源からのマイクロ波の伝送は比較的人手し易い、方形導波管を使用することが好ましいが、マイクロ波アプリケーターとして用いられる前記円形導波管への変換部ではマイクロ波エネルギーの伝送ロスを最小限に抑えることが必要であり、具体的には電磁ホーンタイプの方角、円形変換用導波管を用いることが好ましい。

また、本発明において、マイクロ波アプリケーター用として好適に用いられる方形導波管の種類としては、使用されるマイクロ波の周波数帯（バンド）及びモードによって適宜選択され、少なくともそのカットオフ周波数は使用される周波数よりも小さいものであることが好ましく、具体的にはJIS、EIAJ、IEC、JAN等の規格品の他、2.45GHz用の自社規格として、方形の断面の内径で幅96mm×高さ27mmのもの等を挙げることができる。

本発明の装置において、本発明のアプリケーター手段

を用いる限り、マイクロ波電源より供給されるマイクロ波エネルギーは効率良く前記成膜室内へ放射、伝達されるため、いわゆる反射波に関する問題は回避しやすく、マイクロ波回路においてはスリースタブチューナー又はE-Hチューナー等のマイクロ波整合回路を用いなくとも比較的安定した放電を維持することが可能であるが、放電開始前や放電開始後でも異常放電等により強い反射波を生ずるような場合にはマイクロ波電源の保護のために前記整合回路を設けることが望ましい。

10 前記導波管にはマイクロ波エネルギーを放射するための孔手段がその片面に少なくとも1つ以上開けられており、これらの孔手段はマイクロ波エネルギーを均一に放射できるよう寸法及び間隔で開けられていることが必要であるが、各々はそろっていても、そろっていても良い。具体的な寸法等については後述する実験例において開示される。

前記導波管に開けられる孔手段の形状は実質的に方形であることが望ましく、前記導波管の末端部近傍より長手方向に複数個所望の間隔で開けられている場合には、20 そのうちのいくつかを開けたり、閉じたりすることによって、用いる前記帯状部材の幅方向に均一なマイクロ波プラズマを生起させる。この時、放射されるマイクロ波エネルギーは前記導波管の長手方向に対して放射されるマイクロ波の少なくとも1波長以上の長さで、好ましくは前記帯状基板の幅方向にほぼ等しく均一に放射されることが望ましい。

また、前記孔手段が1つだけ開けられている場合には方形の縦横比が大きく、前記導波管の長手方向にマイクロ波の1波長よりも大きい寸法でほぼ全体の幅、長さ30 に亘って開けられるのが望ましい。そして、長手方向に放射されるマイクロ波エネルギーの均一性を高めるために、その開口度を調整するためのシャッター手段が設けられる。該シャッター手段の形状は短冊状、細長い台形状、及び短冊又は細長い台形からその一辺上の一部を半月状に切り欠いた形状等で、前記導波管の表面形状に沿ったものであることが望ましく、その材質としては金属又は導電処理された樹脂が好ましい。そして、その端部は前記孔手段のマイクロ波電源に近い側の角付近に設けられた連結部に固定され、そこを支点として開口度が調整されるが、所望の条件出し終了後はマイクロ波プラズマの安定性向上のため固定されても良い。

40 前記縦横比の大きい孔手段を用いる場合には、長い辺の長さが、用いる前記帯状部材の幅方向の長さにほぼ等しいことが望ましい。

更に、前記シャッター手段は前記連結部のみで前記導波管にアースされることが望ましく、前記導波管と前記シャッター手段とは前記連結部以外の所では絶縁手段にて絶縁されていることが好ましい。なお、付加的に前記シャッター手段と前記方形導波管との間に接触子を設けた場合には、これはアース接触子となる。

上述した孔手段を用いたマイクロ波アプリーケーター手段はいわゆる「漏れ波」タイプのマイクロ波放射構造である。

一方、本発明においてはマイクロ波アプリーケーター手段として遅波回路式のものを用いても良い。遅波回路を用いた場合にはマイクロ波エネルギーの大部分はエバネッセント波を介して伝達される。従って、マイクロ波エネルギーはマイクロ波構造に対して横方向の距離の増大に伴いプラズマに結合する量が急激に減少するという欠点を有するが、本発明においてはプラズマ領域から前記マイクロ波アプリーケーターを分離することによってこの欠点を解決することができる。

本発明の装置において、プラズマ電位を制御するために設けられるバイアス印加手段は前記成膜室内に生起するプラズマに少なくともその一部分が接するように配設される。以下、図面を用いてその配置等についての典型例を具体的に説明するが、本発明の装置におけるバイアス印加手段はこれらに限定されるわけではない。

第13図(A)乃至第13図(D)に、第1図に示した本発明の装置の、第5図(a)に示した断面模式図中のH-H'方向での側断面模式図を示した。これらの図面においては主要構成部材のみを示してある。

第13図(A)に示す例は、バイアス印加手段がガス供給手段を兼ねる場合の典型例であり、帯状部材1301は接地され、支持・搬送用ローラー1302によって湾曲形状が保たれながら搬送されている。1303はガス導入管を兼ねるバイアス印加管であり、ガス供給管1310と絶縁性継手1309にて接続されている。そして、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管1303にはバイアス印加用電源1307にて発生させたバイアス電圧が印加される。該バイアス印加用電源1307としては、市販されている直流安定化電源、交流電源、高周波電源等の他、種々の波形及び周波数を有するバイアス電圧を印加させるために、例えばファンクション・ジェネレーターにて発生させた波形出力を精密電力増幅器にて増幅させる電源システムを自作して用いることができる。バイアス印加電圧及びバイアス電流値は記録計等にて絶えずモニターすることが好ましく、プラズマの安定性、再現性の向上や異常放電の発生を抑制するための制御回路にそのデータを取り込むようにすることが望ましい。

バイアス印加管1303が前記成膜室内に配設される位置は、前記マイクロ波プラズマに該バイアス印加管1303が接して配設される限り特に限定されることはないが、異常放電の発生等を抑える上で、前記帯状部材1301の内表面から好ましくは10mm以上、より好ましくは20mm以上離して配設されるのが望ましい。

バイアス印加管1303はガス導入管を兼ねるのでその周方向、特に長手方向には均一に原料ガスが放出されるような孔又はスリットが開けられているのが望ましい。また、その管径及び管長については、所望の電流密度が確

保されるように設計されるが、その表面積は前記電流密度が確保される限り小さくさせることが好ましい。それにより、表面に堆積膜が形成されることによる原料ガスの利用効率の低下及び堆積した膜の剥がれ、飛散による帯状部材上に形成される堆積膜の欠陥発生率の増大を抑制することができる。また、本構成とすることにより原料ガスの分解効率のより一層の向上も図れる。

第13図(B)及び第13図(D)に示す例は、ガス供給手段とバイアス印加手段とを各々独立に設ける場合の典型例であり、第13図(B)にはバイアス棒1304が1本、第13図(D)にはバイアス棒1304及び第2バイアス棒1306が設けられている例を示したが、所望により更に別のバイアス棒を追加配設しても良い。

1307, 1308は各々バイアス印加用電源であり、その仕様は全く同じであっても良いし、各々独立のバイアス電圧が印加できるように異なった仕様のものであっても良い。原料ガスはガス導入管1305を介して前記成膜室内に導入される。バイアス棒1304及び第2バイアス棒は各々耐熱性金属、例えばステンレススチール、ニッケル、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン等で構成される棒状又は管状のものを用いることが好ましい。管状構造とすることによって、その中に冷却媒体を流してバイアス棒の異常発熱等を抑えることができる。また、これらの配設される位置は前記バイアス印加管1303の場合とほぼ同様である。

ガス導入管1305は異常放電の発生の抑制や、均一なプラズマ電位を形成させる上で誘電体で構成させることが好ましいが、導電性であって接地されていても支障なく用いることもできる。

第13図(C)に示す例は、帯状部材にバイアス電圧を印加させる場合の典型例であり、帯状部材1301にバイアス印加用電源1307が接続されている。そして、ガス導入管1305は導電性部材で構成され、且つ接地されている。なお、ガス導入管1305を誘電体で構成し、これとは別に接地電極を設けても良い。前記ガス導入管1305の配設される位置はプラズマに接している限り、特に制限はない。

本発明の装置において前記成膜室及び／又は隔離容器を他の成膜手段を有する真空容器と真空雰囲気とを分離独立させ、且つ、前記帯状部材をそれらの中を貫通させて連続的に搬送するにはガスゲート手段が好適に用いられる。本発明の装置において前記成膜室及び／又は隔離容器内は修正バッシュン曲線の最小値付近の動作に必要な程度の低圧に保たれるのが望ましいため、前記成膜室及び／又は隔離容器に接続される他の真空容器内の圧力としては少なくともその圧力にほぼ等しいか又はそれよりも高い圧力となるケースが多い。従って、前記ガスゲート手段の能力としては前記各容器間に生じる圧力差によって、相互に使用している堆積膜形成用原料ガスを拡散させない能力を有することが必要である。従って、その

基本概念は米国特許第4,438,723号明細書に開示されているガスゲート手段を採用することができるが、更にその能力は改善される必要がある。具体的には、最大 10^6 倍程度の圧力差に耐え得ることが必要であり、排気ポンプとしては排気能力の大きい油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプ、メカニカルブースターポンプ等が好適に用いられる。また、ガスゲートの断面形状としてはスリット状又はこれに類似する形状であり、その全長及び用いる排気ポンプの排気能力等と合わせて、一般のコンダクタンス計算式を用いてそれらの寸法が計算、設計される。更に、分離能力を高めるためにゲートガスを併用することが好ましく、例えばAr, He, Ne, Kr, Xe, Rn等の希ガス又は H_2 等の堆積膜形成用希ガスが挙げられる。ゲートガス流量としてはガスゲート全体のコンダクタンス及び用いる排気ポンプの能力等によって適宜決定されるが、概ね第6図(a)、(b)に示したような圧力勾配を形成するようにすれば良い。第6図(a)において、ガスゲートのほぼ中央部に圧力の最大となるポイントがあるため、ゲートガスはガスゲート中央部から両サイドの真空容器側へ流れ、第6図(b)においてはガスゲートのほぼ中央部に圧力の最小となるポイントがあるため、両サイドの容器から流れ込む堆積膜形成用原料ガスと共にゲートガスもガスゲート中央部から排気される。従って両者の場合において両サイドの容器間での相互のガス拡散を最小限に抑えることができる。実際には、質量分析計を用いて拡散してくるガス量を測定したり、堆積膜の組成分析を行うことによって最適条件を決定する。

本発明の装置において、前記ガスゲート手段によって、前記隔離容器と接続される他の真空容器中に配設される堆積膜形成手段としては、RFプラズマCVD法、スパッタリング法及び反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、光CVD法、熱CVD法、MOCVD法、MBE法そしてHR-CVD法等いわゆる機能性堆積膜形成用に用いられる方法を実現するための手段を挙げることができる。そして、勿論本発明のマイクロ波プラズマCVD法及び類似のマイクロ波プラズマCVD法の手段を接続することも可能であり、所望の半導体デバイス作製のため適宜手段を選択し、前記ガスゲート手段を用いて接続される。

本発明の装置において用いられるマイクロ波電源から供給されるマイクロ波周波数は、好ましくは民生用に用いられている2.45GHzが挙げられるが、他の周波数帯のものであっても比較的入手し易いものであれば用いることができる。また、安定した放電を得るには発振様式はいわゆる連続発振であることが望ましく、そのリップル幅が、使用出力領域において、好ましくは30%以内、より好ましくは10%以内であることが望ましい。

本発明の装置において、前記成膜室及び／又は隔離容器を大気に曝すことなく連続して堆積膜形成を行うことは、形成される堆積膜の特性安定上、不純物の混入を防

材の長さは有限であることから、これを溶接等の処理により接続する操作を行うことが必要である。具体的には、前記帯状部材の収納された容器(送り出し側及び巻き取り側)に近接して、そのような処理室を設ければ良い。

以下、図面を用いて具体的処理方法について説明する。

第12図(その1)(i)図乃至第12(その4)(x)図は、前記帯状部材処理室の概略及び帯状部材等の成膜時の作動を説明するための模式図を示した。

第12図において、1201aは帯状部材の送り出し側に設けられた帯状部材処理室(A)、1201bは帯状基体の巻き取り側に設けられた帯状部材処理室(B)であり、その内部にはバイトン製ローラー1207a, 1207b, 切断刃1208a, 1208b、溶接治具1209a, 1209bが収納されている。

即ち、第12図(その1)(i)は、通常成膜時の状態であり、帯状部材1202が図中矢印方向に移動していて、ローラー1207a、切断刃1208a、及び溶接治具1209aは帯状部材1202に接触していない。1210は帯状部材収納容器(不図示)との接続手段(ガスゲート)、1211は真空容器(不図示)との接続手段(ガスゲート)である。

第12図(その1)(ii)は、1巻の帯状部材への成膜工程が終了した後、新しい帯状部材と交換するための第1工程を示している。まず、帯状部材1202を停止させ、ローラー1207aを図中点線で示した位置から矢印方向へ移動させ帯状部材1202及び帯状部材処理室1201aの壁と密着させる。この状態で帯状部材収納容器と成膜室とは気密分離される。次に、切断刃1208aを図中矢印方向に動作させ帯状部材1202を切断する。この切断刃1208aは機械的、電気的、熱的に帯状部材1202に切断できるもののうちのいずれかにより構成される。

第12図(その1)(iii)では、切断分離された帯状部材1203が帯状部材収納容器側へ巻き取られる様子を示している。

上述した切断及び巻き取り工程は帯状部材収納容器内は真空状態又は大気圧リーク状態のいずれかで行われても良い。

第12図(その2)(iv)では、新しい帯状部材1204が送り込まれ、帯状部材1202と接続される工程を示している。帯状部材1204と1202とはその端部が接せられ溶接治具1209aにて溶接接続される。

第12図(その2)(v)では帯状部材収納容器(不図示)内を真空排気し、十分成膜室との圧力差が少なくなった後、ローラー1207aを帯状部材1202及び帯状部材処理室(A)1201aの壁から離し、帯状部材1202, 1204を巻き取っている状態を示している。

次に、帯状部材の巻き取り側での動作を説明する。

第12図(その3)(vi)は、通常成膜時の状態であるが、各治具は第12図(その1)(i)で説明したのとはほぼ対称に配置されている。

第12図(その3)(vii)は、1巻の帯状部材への成膜工程が終了した後、これを取り出し、次の成膜工程処理された帯状部材を巻き取るための空ポビンと交換するための工程を示している。

まず、帯状部材1202を停止させ、ローラー1207bを図中点線で示した位置から矢印方向へ移動させ、帯状部材1202及び帯状部材処理室1201bの壁と密着させる。この状態で帯状部材収納容器と成膜室とは気密分離される。次に、切断刃1208bを図中矢印方向に動作させ、帯状部材1202を切断する。この切断刃1208bは機械的、電気的、熱的に帯状基体1202を切断できるもののうちのいずれかにより構成される。

第12図(その3)(viii)では、切断分離された成膜工程終了後の帯状部材1205が帯状部材収納容器側へ巻き取られる様子を示している。

上述した切断及び巻き取り工程は帯状部材収納容器内は真空状態又は大気圧リーク状態のいずれかで行われても良い。

第12図(その4)(ix)では、新しい巻き取りポビンに取り付けられている予備巻き取り用帯状部材1206が送り込まれ、帯状部材1202と接続される工程を示している。予備巻き取り用帯状部材1206と帯状部材1202とはその端部が接せられ、溶接治具1209bにて溶接接続される。

第12図(その4)(X)では、帯状部材収納容器(不図示)内を真空排気し、十分成膜室との圧力差が少なくなった後、ローラー1207bを帯状部材1202及び帯状部材処理室(B)1201bの壁から離し、帯状部材1202,1206を巻き取っている状態を示している。

本発明の方法及び装置において連続形成される機能性堆積膜としては非晶質、結晶質を問わず、Si, Ge, C等いわゆるIV族半導体薄膜、SiGe, SiC, SiSn等いわゆるIV族合金半導体薄膜、GaAs, GaP, GaSb, InP, InAs等いわゆるIII-V族化合物半導体薄膜、及びZnSe, ZnS, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe等いわゆるII-VI族化合物半導体薄膜等が挙げられる。

本発明の方法及び装置において用いられる前記機能性堆積膜形成用原料ガスとしては、上述した各種半導体薄膜の構成元素の水素化合物、ハロゲン化合物、有機金属化合物等で前記成膜室内へ好ましくは基体状態で導入できるものが選ばれ使用される。

勿論、これらの原料化合物は1種のみならず、2種以上混合して使用することもできる。又、これらの原料化合物はHe, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn等の希ガス、及びH₂, HF, HCl等の希釈ガスと混合して導入されても良い。

また、連続形成される前記半導体薄膜は価電子制御及び禁制帯幅制御を行うことができる。具体的には価電子制御剤又は禁制帯幅制御剤となる元素を含む原料化合物を単独で、又は前記堆積膜形成用原料ガス又は前記希釈ガスに混合して前記成膜室内へ導入してやれば良い。

前記堆積膜形成用原料ガス等は、前記帯状部材で形成される柱状の成膜室内に配設されたその先端部に単一又は複数のガス放出孔を有するガス導入管、又はガス導入管を兼ねるバイアス管より、前記柱状の成膜室内に均一に放出され、マイクロ波エネルギーによりプラズマ化され、マイクロ波プラズマ領域を形成する。前記ガス導入管、又はガス導入管を兼ねるバイアス管を構成する材質としてはマイクロ波プラズマ中で損傷を受けることがなく、前述した機能を有するものが好適に用いられる。具体的にステンレススチール、ニッケル、チタン、ニオブ、タンタル、タングステン、バナジウム、モリブデン等耐熱性金属及びこれらをアルミナ、窒化ケイ素、石英等のセラミックス上に溶射処理等したもの、そして、アルミナ、窒化ケイ素、石英等のセラミックス単体、及び複合体で構成されるもの等を挙げることができる。

本発明の装置において、前記ガス導入管より前記柱状の成膜室内に導入された堆積膜形成用原料ガスはその一部又は全部が分解して堆積膜形成用の前駆体を発生し、堆積膜形成が行われるが、未分解の原料ガス、又は分解によって異種の組成のガスとなったものはすみやかに前記柱状の成膜室外に排気される必要がある。ただし、排気孔面積を必要以上に大きくすると、該排気孔よりのマイクロ波エネルギーの漏れが生じ、プラズマの不安定性の原因となったり、他の電子機器、人体等への悪影響を及ぼすこととなる。従って、以下に述べる3通りの方法により排気孔を設けることが望ましい。(i)前記帯状部材を湾曲させる際に用いられる支持・搬送用リングのうち最も端に設けられるものの両側面にメッシュ又はパンチングボードを設け、ここからのガス排気は可能とするが、マイクロ波の漏洩は防止する。ただし、前記メッシュ又はパンチングボードの穴径は前記柱状の成膜室内外での圧力差を生ぜしめ、且つ、マイクロ波の漏洩を防止するようなサイズであることが望ましい。具体的には1つあたりの穴の最大径で好ましくは使用されるマイクロ波の波長の1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下で、開口率は好ましくは80%以下、より好ましくは60%以下であることが望ましい。勿論、この時前記帯状部材の湾曲開始端と湾曲終了端との間隙、又は帯状部材の湾曲開始端及び湾曲終了端と前記分離手段との外周壁とで形成される隙間(スリット)より同時に排気されても良いが、その間隙はマイクロ波の漏洩防止上、使用されるマイクロ波の波長の好ましくは1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下であることが望ましい。(ii)前記帯状部材を湾曲させる際に用いられる支持・搬送用リングのうち最も端に設けられるものの両側面に薄板を設け、ここからのガス排気及びマイクロ波の漏洩はないようにする。そして、前記帯状部材の湾曲開始端と湾曲終了端との間隙、又は帯状部材の湾曲端と前記分離手段の外周壁とで形成される隙間(スリット)のみからガス排気を行う。ただし、その間隙はマイクロ波の漏洩防止

47

上、使用されるマイクロ波の波長の好ましくは1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下であることが望ましい。(iii)前記支持・搬送用リングの両側面に(i)及び(ii)に記載のメッシュ又はパンチングボード、及び薄板のいずれか1つずつ設ける。すなわち(i)と(ii)の両者を合わせた方法が挙げられる。前記メッシュ、パンチングボード、薄板ともに前記支持・搬送用リングと同様の材質及び表面処理を施されたものであることが望ましい。

〔装置例〕

以下、図面を用いて本発明の具体的装置例を挙げて本発明の装置について説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

装置例1

第1図に本発明のマイクロ波プラズマCVD装置の模式的概略図を示した。

101は帯状部材であり、支持・搬送用ローラー102,103及び支持・搬送用リング104,105によって円柱状に湾曲した形状を保ちながら、図中矢印方向に搬送される。106,107は帯状部材101を加熱又は冷却するための温度制御機構である。

108はマイクロ波アプリアケターであり、分離手段109によって、マイクロ波プラズマ領域113から分離されている。110はマイクロ波漏洩防止用金属筒、111はマイクロ波漏洩防止用金網、112はガス導入管を兼ねるバイアス印加管である。114,115はマイクロ波漏洩防止用金網であり、マイクロ波プラズマ領域113は、帯状部材101の湾曲部分を側壁とした成膜室内に閉じ込められている。マイクロ波プラズマ領域113内は不図示の排気装置により、分離手段109と搬送用ローラー102,103との間隙、及び/又はマイクロ波漏洩防止用金網114,115を介して排気される。

ガス導入管を兼ねるバイアス印加管112には導線119を介して、バイアス印加用電源118にて発生させたバイアス電圧が印加される。又、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管112は絶縁性継手116を介してガス供給管117とは絶縁分離されている。

帯状部材101は接地されるが、前記柱状の成膜室の側壁部分のほぼ全面にわたり均一に接地されることが好ましく、支持・搬送用ローラー102,103、支持・搬送用リング104,105、及び前記帯状部材101の側壁に接触する電気ブラシ(不図示)等を介して接地されるのが望ましい。

第2図にマイクロ波アプリアケター108として用いられるマイクロ波アプリアケター手段201の具体的概略図を示した。

円形導波管202は末端部203を有し、その片面には複数の(ここでは例えば5個)間隔をおいて配置された孔204乃至208が開けられていて、図中矢印方向からマイクロ波が進行して来る。ここでは一例として孔205は導波管2

48

02と同様の材質の蓋で塞いだ様子を示している。このようにいくつかの孔を開けたり、閉じたりすることによって導波管202の長手方向に放射されるマイクロ波エネルギーの均一化がなされる。

なお、本装置例では第13図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備しているが、もちろん、第13図(B)乃至第13図(D)に示した構成のいずれのバイアス印加手段を具備しても良い。

装置例2

10 本装置例では、装置例1で示した装置を隔離容器中に配設した場合の装置例を挙げることができる。第4図にその模式的概略図を示した。400は隔離容器であり、その内部は排気孔419より不図示の排気ポンプを用いて真空にすることができる。401,402は固定用フランジであり、隔離容器400の両壁を貫いて突出している分離手段109を固定している。固定用フランジ401,402は隔離容器400と同様ステンレス鋼のような適当な耐腐蝕性材料で作製されているのが好ましく、隔離容器400とは着脱自在の構造であることが好ましい。固定用フランジ401は連結フランジ404に取り付けられている。連結フランジ404は隔離容器400の側壁に直接取り付けられており、ここでは円筒形の分離手段109の外周面とほぼ同じ広がりをもつ開口部405が開けられ、前記分離手段109が挿入できるようになっている。また、固定用フランジ401には少なくとも2本のOリング406,407が取り付けられ、隔離容器400内の真空雰囲気を外気から分離している。ここで、Oリング406,407の間には冷却用溝408が設けてあり、これを通して例えば水のような冷媒を循環させ、Oリング406,407を均一に冷却することができる。Oリング用の材質としては例えばバイトン等の100℃以上の温度にてその機能を果たすものが好ましく用いられる。ここで、Oリングの配設される位置としてはマイクロ波プラズマ領域から十分に離れた所が好ましく、このことによりOリングが高温で損傷を受けないようにすることができる。

110は金属筒であり、その開口端部409には金網111が取り付けられ、また、アース用フィンガー410によって、前記固定用フランジ401と電氣的接触を保ち、これらの構造によってマイクロ波エネルギーの外部への漏洩を防止している。金網111は分離手段109の冷却用空気が流れ出る役割をも有している。なお、開口端部409にはマイクロ波吸収用のダミーロードを接続しても良い。これは特に高パワーレベルでのマイクロ波エネルギーの漏洩が起こるような場合に有効である。

隔離容器400には、先に説明した固定用フランジ401の取り付けられた側壁と対向する側壁に分離手段と同様に固定するための固定用フランジ402が取り付けられている。411は連結フランジ、412は開口部、413,414はOリング、415は冷却用溝、416は金属筒、417はアース用フィンガーである。418は連結板であり、マイクロ波アプ

リケーター手段108とマイクロ波電源と方形、円形変換用導波管403との連結を行うとともに、ここでのマイクロ波エネルギーの洩れのない構造であることが好ましく、例えばチョークフランジ等を挙げることができる。更に、方形、円形変換用導波管403は方形導波管421と接続フランジ420を介して接続されている。

第5図(a)には、本装置例における帯状部材101の搬送機構の側断面図を模式的に示した。

ここでの配置は、分離手段109の外周面に少なくとも2ヶ所の近接点を有し、円形導波管202に開けられた孔208の向いている側に対してほぼ円柱状に湾曲させた場合を示してある。円筒状を保持するために支持・搬送用ローラー102, 103及び支持・搬送用リング104 (105) が用いられている。ここで、支持・搬送用リング104 (105) の幅は、用いる帯状部材の幅に対してできるだけ比率の小さいものを用いることが、基板上に堆積される膜の有効利用率を高めることとなる。何故なら、基板上に堆積すべき膜がこの支持・搬送用リング104 (105) に堆積してしまうからである。

また、支持・搬送用リング104, 105の両側面にはマイクロ波プラズマ領域の閉じ込め用の金網又は薄板501, 501' が(片側は不図示) 取り付けられていることが好ましく、そのメッシュ径は用いられるマイクロ波の波長の好ましくは1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下で、且つ、この面からの排気がなされる場合には、原料ガスの透過が確保できる程度のものであることが望ましい。

また、基板温度制御機構106, 107は帯状部材101がマイクロ波プラズマ領域を通過する間、その温度を一定に保つためのものであり、加熱及び/又は冷却のいずれも可能な手段であることが望ましい。又、該基板温度制御機構は熱交換効率を高めるために、直接帯状部材に接する構造であっても良い。一般的に、マイクロ波プラズマに曝されるところは温度上昇がしやすく、用いる帯状部材の種類、厚さによってその上昇の程度が変わるので適宜制御される必要がある。

更に、分離手段109の外周面と帯状部材101との近接点における間隔 l_1 及び l_2 は、ここからのマイクロ波エネルギーの漏洩を防止し、マイクロ波プラズマ領域を湾曲形状内に閉じ込めるために少なくとも放射されるマイクロ波の波長の1/2波長よりも短く設定されるのが好ましい。ただし、前記帯状部材101の湾曲開始端と湾曲終了端との間隔 l_3 はマイクロ波アプリケーション201から放射されるマイクロ波エネルギーが前記帯状部材101で形成される湾曲形状領域内へ効率良く放射されるために、放射されるマイクロ波の波長の1/4波長よりも長く設定されることが望ましい。

前記孔208から放射されるマイクロ波エネルギーは指向性をもって該孔208の向いている側に対してほぼ垂直方向に放射されるので、その放射方向は少なくとも前記

間隔 l_3 の方にはほぼ垂直に向いていることが好ましい。

ガス導入管を兼ねるバイアス印加管112には、ほぼ均一にガス放出が行われる配置及び穴径で孔が開けられている。また、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管が前記湾曲形状内に設置される位置はプラズマに接する範囲内であれば特に制限されることはない。

なお、本装置例では第13図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備しているが、もちろん、第13図(B)乃至第13図(D)に示した構成のいずれのバイアス印加手段を具備しても良い。

装置例3

次に、第1図に示した装置において、第3図(a)に示したマイクロ波アプリケーション手段301を用いた場合を挙げることができる。

円形導波管302には、開口端303及び一つの細長い方形の孔304が加工されていて、図中矢印方向よりマイクロ波が進行して来る。該孔304は用いるマイクロ波の1波長よりも大きく、円形導波管302の片面のほぼ全面にわたって開けられている。開口端303は定在波がたつことを避けるために設けてあるが、シールされていても特に支障はない。この構造とすることによってマイクロ波エネルギーを孔304の全面から放射させることができるが、特にマイクロ波電源に近い側の孔の端でマイクロ波エネルギーの集中度は最大となる。従って、連結部305によって円形導波管302に取り付けた少なくとも1つのシャッター306を用いてその集中度を調整することができる。該シャッター306の好ましい形状としては第3図(b)乃至(d)に示すごとく短冊状、台形状、及び短冊又は台形の一边上を半月状等に切り欠いた形状等のものが挙げられる。

連結部305はシャッター306のマイクロ波電源に近い側に開けられた溝307、固定用ピン308で構成される。また、前記孔304の周囲にはガラス又はテフロン等で作製された絶縁体309が配設されている。これらは、シャッター306が連結部305でのみ導波管302と接触させるためである。ここで、一部シャッター306と導波管302との間に接触子を設けた場合にはこれはアーク接触子となる。

なお、本装置例では第13図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備しているが、もちろん、第13図(B)乃至第13図(D)に示した構成のいずれのバイアス印加手段を具備しても良い。

装置例4,5

本装置例においては、装置例1及び2において第5図(b)に示した側断面図のごとく、帯状部材101と分離手段109とを配置にした場合を挙げることができる。

ここでの配置は、分離手段109の外周面に沿って帯状部材101を同心状に湾曲させた場合を示している。ここで支持・搬送用リング104, 105の両側面には、マイクロ波プラズマ領域の閉じ込め用の金網502, 502' (片側は不図示) が取り付けられているのが好ましく、そのメッ

51

シュは用いられるマイクロ波の波長の好ましくは1/2波長以下、より好ましくは1/4波長以下で、且つ原料ガスの透過が確保できる程度のものであることが望ましい。

更に、帯状部材101の湾曲開始端と湾曲終了端における前記帯状部材101の面間隔L4は、ここからのマイクロ波エネルギーの漏洩を防止し、マイクロ波プラズマ領域を湾曲形状内に閉じ込めるために少なくとも放射されるマイクロ波の波長の1/2波長よりも短く設定されることが必要である。

なお、前記分離手段109と前記帯状部材101との相対的配置は同心状であることが好ましいが、前記分離手段109が前記帯状部材101の湾曲形状内に包まれて配置される限り放射されるマイクロ波エネルギーは前記湾曲形状内に閉じ込められるため特に支障はなく、また、孔208の向けられる方向は特に限定されない。

また、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管112は前記分離手段109と前記帯状部材101とで囲まれる領域内に生起するマイクロ波プラズマに接するように配置されることが望ましい。

なお、本装置例では第13図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備しているが、もちろん、第13図(B)乃至第13図(D)に示した構成のいずれのバイアス印加手段を具備しても良い。

装置例6,7

装置例4,5において、マイクロ波アプリケータ201を、装置例2で用いたマイクロ波アプリケータ301に変えた以外は同様の構成としたものを挙げることができる。

装置例8~11

装置例1,2,4及び5において、マイクロ波アプリケータ201を不図示の遅波回路式のマイクロ波アプリケータを用いた以外は同様の構成のものを挙げることができる。

装置例12

本装置例では、第7図に示したごとく、装置例2で示した堆積膜形成用のマイクロ波プラズマCVD装置に帯状部材101の送り出し及び巻き取り用の真空容器701及び702をガスゲート721及び722を用いて接続した装置を挙げることができる。

なお、本装置例では第13図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備しているが、もちろん、第13図(B)乃至第13図(D)に示した構成のいずれのバイアス印加手段を具備しても良い。

703は帯状部材の送り出し用ボビン、704は帯状部材の巻き取り用ボビンであり、図中矢印方向に帯状部材が搬送される。もちろんこれは逆転させて搬送することもできる。706,707は張力調整及び帯状部材の位置出しを兼ねた搬送用ローラーである。712,713は帯状部材の予備加熱又は冷却用に用いられる温度調整機構である。707,708,709は排気量調整用のスロットルバルブ、710,711,7

52

20は排気管であり、それぞれ不図示の排気ポンプに接続されている。714,715は圧力計、また、716,717はゲートガス導入管、718,719はゲートガス排気管であり、不図示の排気ポンプによりゲートガス及び/又は堆積膜形成用原料ガスが排気される。723は帯状部材101を側壁とした成膜室である。

装置例13

本装置例では、第8図に示したごとく、装置例12で示した装置に、更に2台の本発明のマイクロ波プラズマCVDによる堆積膜形成用の隔離容器400-a、400-bを両側に接続して、積層型デバイスを作製できるように構成したものを挙げることができる。

なお、本装置例においては隔離容器400中には第13図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備し、隔離容器400a,400b中には第13図(B)に示した構成のバイアス印加手段を具備した例を示したが、各々の隔離容器中には第13図(A)乃至第13図(D)に示した構成のいずれのバイアス印加手段を具備しても良い。

図中a及びbの符号をつけたものは、基本的には隔離容器400中で用いられたものと同様の効果を有する機構である。

801,802,803,804は各々ガスゲート、805,806,807,808は各々ゲートガス導入管、809,810,811,812は各々ゲートガス排気管である。

装置例14,15

装置例12及び13においてマイクロ波アプリケータ201を装置例3で用いたマイクロ波アプリケータ301に変えた以外は同様の構成としたものを挙げることができる。

装置例16,17

装置例12及び13においてマイクロ波アプリケータ201を不図示の遅波回路式のマイクロ波アプリケータを用いた以外は同様の構成のものを挙げることができる。

装置例18

本装置例では第9図に示したごとく、装置例12で示した装置に、更に2台の従来法であるRFプラズマCVD装置を両側に接続して、積層型デバイスを作製できるように構成したものを挙げることができる。

なお、本装置例では隔離容器400中には第13図(A)に示した構成のバイアス印加手段を具備しているが、もちろん、第13図(B)乃至第13図(D)に示した構成のいずれのバイアス印加手段を具備しても良い。

ここで、901,902は真空容器、903,904はRF印加用カソード電極、905,906はガス導入管兼ヒーター、907,908は基板加熱用ハロゲンランプ、909,910はアノード電極、911,912は排気管である。

その他の装置例

例えば装置例13において、堆積膜形成用の隔離容器400-a,400-b中に、上述した種々のマイクロ波アプリケータを組み合わせることで取り付けられた装置。

53

また、装置例13で示した装置を2連又は3連続した装置、及び前述のRFプラズマCVD法による堆積膜形成手段を混在させて接続した装置等を挙げることができる。

また、装置例12及び13で前記帯状部材とマイクロ波アプリケーションの配置を装置例4及び5で挙げたのと同様の配置とした装置、等を挙げることができる。

本発明の方法及び装置によって好適に製造される半導体デバイスの一例として太陽電池が挙げられる。その層構成として、典型的な例を模式的に示す図を第11図

(A)乃至(D)に示す。

第11図(A)に示す例は、支持体1101上に下部電極1102、n型半導体層1103、i型半導体層1104、p型半導体層1105、透明電極1106及び集電電極1107をこの順に堆積形成した光起電力素子1100である。なお、本光起電力素子では透明電極1106の側より光の入射が行われることを前提としている。

第11図(B)に示す例は、透光性の支持体1101上に透明電極1106、p型半導体層1105、i型半導体層1104、n型半導体層1103及び下部電極1102をこの順に堆積形成した光起電力素子1100'である。本光起電力素子では透光性の支持体1101の側より光の入射が行われることを前提としている。

第11図(C)に示す例は、バンドギャップ及び/又は層厚の異なる2種の半導体層をi層として用いたpin接合型光起電力素子1111,1112を2素子積層して構成されたいわゆるタンデム型光起電力素子1113である。1101は支持体であり、下部電極1102、n型半導体層1103、i型半導体層1104、p型半導体層1105、n型半導体層1108、i型半導体層1109、p型半導体層1110、透明電極1106及び集電電極1107がこの順に積層形成され、本光起電力素子では透明電極1106の側より光の入射が行われることを前提としている。

第11図(D)に示す例は、バンドギャップ及び/又は層厚の異なる3種の半導体層をi層として用いたpin接合型光起電力素子1120,1121,1123を3素子積層して構成された、いわゆるトリプル型光起電力素子1124である。1101は支持体であり、下部電極1102、n型半導体層1103、i型半導体層1104、p型半導体層1105、n型半導体層1114、i型半導体層1115、p型半導体層1116、n型半導体層1117、i型半導体層1118、p型半導体層1119、透明電極1106及び集電電極1107がこの順に積層形成され、本光起電力素子では透明電極1106の側より光の入射が行われることを前提としている。

なお、いずれの光起電力素子においてもn型半導体層とp型半導体層とは目的に応じて各層の積層順を入れ変えて使用することもできる。

以下、これらの光起電力素子の構成について説明する。

支持体

本発明において用いられる支持体1101は、フレキシブ

54

ルであって湾曲形状を形成し得る材質のものが好適に用いられ、導電性のものであっても、また電気絶縁性のものであってもよい。さらには、それらは透光性のものであっても、また非透光性のものであってもよいが、支持体1101の側より光入射が行われる場合には、もちろん透光性であることが必要である。

具体的には、本発明において用いられる前記帯状部材を挙げることができ、該基板を用いることにより、作製される太陽電池の軽量化、強度向上、運搬スペースの低減等が図れる。

電極

本発明の光起電力素子においては、当該素子の構成形態により適宜の電極が選択使用される。それらの電極としては、下部電極、上部電極(透明電極)、集電電極を挙げることができる。(ただし、ここでいう上部電極とは光の入射側に設けられたものを示し、下部電極とは半導体層を挟んで上部電極に対向して設けられたものを示すこととする。)

これらの電極について以下に詳しく説明する。

(i) 下部電極

本発明において用いられる下部電極1102としては、上述した支持体1101の材料が透光性であるか否かによって、光起電力発生用の光を照射する面が異なる故(たとえば支持体1101が金属等の非透光性の材料である場合には、第11図(A)で示したごとく透明電極1106側から光起電力発生用の光を照射する。)、その設置される場所が異なる。

具体的には、第11図(A)、(C)及び(D)のような層構成の場合には支持体1101とn型半導体層1103との間に設けられる。しかし、支持体1101が導電性である場合には、該支持体が下部電極を兼ねることができる。ただし、支持体1101が導電性であってもシート抵抗値が高い場合には、電流取り出し用の低抵抗の電極として、あるいは支持体面での反射率を高め入射光の有効利用を図る目的で電極1102を設置してもよい。

第11図(B)の場合には透光性の支持体1101が用いられており、支持体1101の側から光が入射されるので、電流取り出し及び当該電極での光反射用の目的で、下部電極1102が支持体1101と対向して半導体層を挟んで設けられている。

また、支持体1101として電気絶縁性のものである場合には電流取り出し用の電極として、支持体1101とn型半導体層1103との間に下部電極1102が設けられる。

電極材料としては、Ag,Au,Pt,Ni,Cr,Cu,Al,Ti,Zn,Mo,W等の金属又はこれらの合金が挙げられ、これ等の金属の薄膜を真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング等で形成する。また、形成された金属薄膜は光起電力素子の出力に対して抵抗成分とならぬように配慮されねばならず、シート抵抗値として好ましくは50Ω以下、より好ましくは10Ω以下であることが望ましい。

10

20

30

40

50

55

下部電極1102とn型半導体層1103との間に、図中には示されていないが、導電性酸化亜鉛等の拡散防止層を設けても良い。該拡散防止層の効果としては電極1102を構成する金属元素がn型半導体層中へ拡散するのを防止するのみならず、若干の抵抗値をもたせることで半導体層を挟んで設けられた下部電極1102と透明電極1106との間にピンホール等の欠陥で発生するショートを防止すること、及び薄膜による多重干渉を発生させ入射された光を光起電力素子内に閉じ込める等の効果を挙げることができ。

(ii) 上部電極(透明電極)

本発明において用いられる透明電極1106としては太陽や白色蛍光灯等からの光を半導体層内に効率良く吸収させるために光の透過率が85%以上であることが望ましく、さらに、電気的には光起電力素子の出力に対して抵抗成分とならぬようにシート抵抗値は100Ω以下であることが望ましい。このような特性を備えた材料としてSnO₂、In₂O₃、ZnO、CdO、Cd₂SnO₄、ITO(In₂O₃+SnO₂)などの金属酸化物や、Au、Al、Cu等の金属を極めて薄く半透明状に成膜した金属薄膜等が挙げられる。透明電極は第11図(A)、(C)、(D)においてはp型半導体層1105層の上に積層され、第11図(B)においては基板1101の上に積層されるものであるため、互いの密着性の良いものを選ぶことが必要である。これらの作製方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム加熱蒸着法、スパッタリング法、スプレー法等を用いることができ所望に応じて適宜選択される。

(iii) 集電電極

本発明において用いられる集電電極1107は、透明電極1106の表面抵抗値を低減させる目的で透明電極1106上に設けられる。電極材料としてはAg、Cr、Ni、Al、Ag、Au、Ti、Pt、Cu、Mo、W等の金属またはこれらの合金の薄膜が挙げられる。これらの薄膜は積層させて用いることができる。また、半導体層への光入射光量が十分に確保されるよう、その形状及び面積が適宜設計される。

たとえば、その形状は光起電力素子の受光面に対して一様に広がり、且つ受光面積に対してその面積は好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下であることが望ましい。

また、シート抵抗値としては、好ましくは50Ω以下、より好ましくは10Ω以下であることが望ましい。

i 型半導体層

本光起電力素子において好適に用いられるi型半導体層を構成する半導体材料としては、A-Si:H、A-Si:F、A-Si:H:F、A-SiC:H、A-SiC:F、A-SiC:H:F、A-SiGe:H、A-SiGe:F、A-SiGe:H:F、poly-Si:H、poly-Si:F、poly-Si:H:F等いわゆるIV族及びIV族合金系半導体材料の他、II-VI族及びIII-V族のいわゆる化合物半導体材料等が挙げられる。

p型半導体層及びn型半導体層

56

本光起電力素子において好適に用いられるp型又はn型半導体層を構成する半導体材料としては、前述したi型半導体層を構成する半導体材料に価電子制御剤をドーピングすることによって得られる。

〔製造例〕

以下、本発明のマイクロ波プラズマCVD装置を用いての具体的製造例を示すが、本発明はこれらの製造例によって何ら限定されるものではない。

製造例1

- 10 装置例12で示した連続式マイクロ波プラズマCVD装置(第7図)を用い、アモルファスシリコン膜の連続堆積を行った。なお、マイクロ波アプリアケータはNo.13のタイプのものを用いた。

まず、基板送り出し機構を有する真空容器701に、十分に脱脂、洗浄を行ったSUS430BA製帯状基板(幅60cm×長さ100m×厚さ0.2mm)の巻きつけられたボビン703をセットし、該帯状部材101をガスゲート721及び隔離容器400中の搬送機構を介して、更にガスゲート722を介し、基板巻き取り機構を有する真空容器702まで通し、たるみのない程度に張力調整を行った。帯状部材の湾曲形状等の条件を第19表に示した。

- 20 そこで、各真空容器701、702及び隔離容器400を不図示のロータリポンプで荒引きし、次いで不図示のメカニカルブースターポンプを起動させ10⁻³Torr付近まで真空引きした後、更に温度制御機構106、107を用いて、帯電部材101の表面温度を250℃に保持しつつ、不図示の油拡散ポンプ(バリアン製HS-32)にて5×10⁻⁶Torr以下まで真空引きした。

- 30 十分に脱ガスが行われた時点で、ニッケル製のガス導入管を兼ねるバイアス印加管112より、SiH₄ 550sccm、SiF₄ 8sccm、H₂ 40sccmを導入し、前記油拡散ポンプに取り付けられたスロットルバルブの開度を調整して成膜室723内の圧力を85mTorrに保持した。この時、隔離容器400内の圧力は1.5mTorrであった。圧力が安定した所で、不図示のマイクロ波電源より、実効パワーで1.7kWのマイクロ波をアプリアケータ301より放射させた。直ちに、導入された原料ガスはプラズマ化し、マイクロ波プラズマ領域を形成し、該マイクロ波プラズマ領域は搬送用リング104、105の側面に取り付けられた金網501、501' (線径1mm、間隔5mm) から真空容器側に漏れ出すことはなく、また、マイクロ波の漏れも検出されなかった。

そこで、バイアス印加用電源118より+90Vの直流電圧を導線119を介してガス導入管を兼ねるバイアス印加管112に印加させたところ、7.5Aのバイアス電流が流れ、目視によるとプラズマの輝度が若干増した。

- 50 そこで、支持・搬送用ローラー102、103及び支持・搬送用リング104、105(いずれも駆動機構は不図示)を起動し、前記帯状部材102の搬送スピードが1.2m/minとなるように制御した。搬送を開始してもプラズマは安定しており、バイアス電圧、電流ともに変化はなかった。

57

なお、ガスゲート721,722にはゲートガス導入管716,717よりゲートガスとして H_2 ガスを50sccm流し、排気孔718,719より不図示の油拡散ポンプで排気し、ガスゲート内圧は1mTorrとなるように制御した。

搬送を開始してから30分間、連続して堆積膜の形成を行った。なお、長尺の帯状部材を用いているため、本製造例の終了後、引き続き他の堆積膜の形成を実施し、すべての堆積終了後、前記帯状部材を冷却して取り出し、本製造例において形成された帯状部材上の堆積膜厚分布を幅方向及び長手方向について測定したところ5%以内に納まっており、堆積速度は平均86Å/secであった。また、その一部を切り出し、FT-IR（パーキン・エルマー社製1720X）を用い反射法により赤外吸収スペクトルを測定したところ、 2000cm^{-1} 及び 630cm^{-1} に吸収が認められa-Si:H:F膜に特有の吸収パターンであった。更に、RHEED（JEM-100SX、日本電子製）により膜の結晶性を評価したところ、ハローで、非晶質であることが判った。また、金属中水素分析計（EMGA-1100、堀場製作所製）を用いて膜中水素量を定量した所 $23\pm 2\text{atomic}\%$ であった。

更に、帯状部材上に堆積形成されたアモルファスシリコン膜を約 5cm^2 の領域にわたって機械的に剥離させてその体積を測定し、ひき続き、ESR装置（JES-RE2X、日本電子製）にてスピン密度を測定したところ $2.8\times 10^{15}\text{spins}/\text{cm}^3$ であり、欠陥の少ない膜であることが判った。

また、前記帯状部材の他の部分より $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ の試料片を任意に5ヶ所切り出し、反応性スパッタリング装置（自社内製品）にセットしてアモルファスシリコン膜の堆積された面上に1500ÅのITO（ $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ ）膜を堆積した。そして、この試料片をCPM（Constant Photocurrent Method）装置（自社内製装置）にセットし、ITO膜側から光入射を行ってアーバック裾（Urbach Tail）の傾きを測定したところ $49\pm 1\text{meV}$ で、欠陥の少ない膜であることが判った。

製造例2

製造例1において実施した堆積膜形成工程に引き続き、用いた原料ガスの導入を止め、隔離容器400の内圧を $5\times 10^{-6}\text{Torr}$ 以下まで真空引きした後、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管112より、 SiH_4 160sccm、 GeH_4 130sccm、 SiF_4 5sccm、 H_2 25sccmを導入し、成膜室723の内圧を14.5mTorrに保持し、マイクロ波アプリケーションをNo.11とし、マイクロ波電力を0.95kWとした以外は同様の堆積膜形成条件でアモルファスシリコンゲルマニウム膜の連続堆積を行った。

なお、バイアス印加用電源118より+50Vの直流電圧を導線119を介してガス導入管を兼ねるバイアス印加管112に印加させたところ、7.1Aのバイアス電流が流れ、目視によるとプラズマの輝度が若干増した。

本製造例及び他の製造例終了後、基板を冷却して取り出し、本製造例において形成された堆積膜の膜厚分布を

58

幅方向及び長手方向について測定したところ、5%以内に納まっており、堆積速度は平均40Å/secであった。

また、その一部を切り出し、FT-IR（パーキン・エルマー社製1720X）を用い反射法により赤外吸収スペクトルを測定したところ、 2000cm^{-1} 、 1880cm^{-1} 及び 630cm^{-1} に吸収が認められa-SiGe:H:F膜に特有の吸収パターンであった。更に、RHEED（JEM-100SX、日本電子製）により膜の結晶性を評価したところ、ハローで、非晶質であることが判った。また、金属中水素分析計（EMGA-1100、堀場製作所製）を用いて膜中水素量を定量したところ $15\pm 2\text{atomic}\%$ であった。

更に、帯状部材上に堆積形成されたアモルファスシリコンゲルマニウム膜を約 5cm^2 の領域にわたって機械的に剥離させてその体積を測定し、ひき続き、ESR装置（JES-RE2X、日本電子製）にてスピン密度を測定したところ $4.4\times 10^{15}\text{spins}/\text{cm}^3$ であり、欠陥の少ない膜であることが判った。

また、前記帯状部材の他の部分より $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ の試料片を任意に5ヶ所切り出し、反応性スパッタリング装置（自社内製品）にセットしてアモルファスシリコンゲルマニウム膜の堆積された面上に1500ÅのITO（ $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ ）膜を堆積した。そして、この試料片をCPM（Constant Photocurrent Method）装置（自社内製装置）にセットし、ITO膜側から光入射を行ってアーバック裾（Urbach Tail）の傾きを測定したところ $53\pm 1\text{meV}$ で、欠陥の少ない膜であることが判った。

製造例3

製造例1において実施した堆積膜形成工程に引き続き、用いた原料ガスの導入を止め、隔離容器400の内圧を $5\times 10^{-6}\text{Torr}$ 以下まで真空引きした後、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管112より、 SiH_4 260sccm、 CH_4 38sccm、 SiF_4 5sccm、 H_2 80sccmを導入し、成膜室723の内圧を24mTorrに保持した以外は同様の堆積膜形成条件でアモルファスシリコンカーバイド膜の連続堆積を行った。

なお、バイアス印加用電源119より+60Vの直流電圧を導線120を介してガス導入管を兼ねるバイアス印加管113に印加させたところ、7.3Aのバイアス電流が流れ、目視によるとプラズマの輝度が若干増した。

本製造例及び他の製造例終了後、帯状部材を冷却して取り出し、本製造例において形成された堆積膜の膜厚分布を幅方向及び長手方向について測定したところ、5%以内に納まっており、堆積速度は平均43Å/secであった。

また、その一部を切り出し、FT-IR（パーキン・エルマー社製1720X）を用い、反射法により赤外吸収スペクトルを測定したところ、 2080cm^{-1} 、 1250cm^{-1} 、 960cm^{-1} 、 777cm^{-1} 及び 660cm^{-1} に吸収が認められa-SiC:H:F膜に特有の吸収パターンであった。更に、RHEED（JEM-100SX、日本電子製）により膜の結晶性を評価したところ

ろ、ハローで、非晶質であることが判った。また、金属中水素分析計 (EMGA-1100、堀場製作所製) を用いて膜中水素量を定量したところ $13 \pm 2 \text{ atomic\%}$ であった。

更に、帯状部材上に堆積形成されたアモルファスシリコンカーバイド膜を約 5 cm^2 の領域にわたって機械的に剥離させてその体積を測定し、ひき続き、ESR装置 (JES-RE2X、日本電子製) にてスピン密度を測定したところ $7.9 \times 10^{16} \text{ spins/cm}^3$ であり、欠陥の少ない膜であることが判った。

また、前記帯状部材の他の部分より $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ の試料片を任意に5ヶ所切り出し、反応性スパッタリング装置 (自社内製品) にセットしてアモルファスシリコンカーバイド膜の堆積された面上に 1500 \AA の $\text{ITO} (\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)$ 膜を堆積した。そして、この試料片をCPM (Constant Photocurrent Method) 装置 (自社内製装置) にセットし、ITO膜側から光入射を行ってアーバック裾 (Urbach Tail) の傾きを測定したところ $55 \pm 1 \text{ meV}$ で、欠陥の少ない膜であることが判った。

製造例4

製造例1において実施した堆積膜形成工程にひき続き、用いた原料ガスの導入を止め、隔離容器400の内圧を $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下まで真空引きした後、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管112より、 SiH_4 270sccm、 BF_3 (3000ppm H_2 希釈) 55sccm、 SiF_4 48sccm、 H_2 45sccmを導入し、成膜室723の内圧を19mTorrに保持し、マイクロ波アプリケーションをNo.3とし、マイクロ波電力を2.8kWにした以外は同様の堆積膜形成条件でp型の微結晶シリコン膜の連続堆積を行った。

なお、バイアス印加用電源119より+125Vの直流電圧を導線120を介してガス導入管を兼ねるバイアス印加管113に印加させたところ、8.6Aのバイアス電流が流れ、目視によるとプラズマの輝度が若干増した。

本製造例及び他の製造例終了後、基板を冷却して取り出し、本製造例において形成された堆積膜の膜厚分布を幅方向及び長手方向について測定したところ、5%以内に納まっており、堆積速度は平均 42 \AA/sec であった。

また、その一部を切り出し、FT-IR (パーキン・エルマー社製1720X) を用い反射法により赤外吸収スペクトルを測定したところ、 2100 cm^{-1} 及び 630 cm^{-1} に吸収が認められ $\mu\text{C}-\text{Si}:\text{H}:\text{F}$ 膜に特有の吸収パターンであった。更に、RHEED (JEM-100SX、日本電子製) により膜の結晶性を評価したところ、リング状で、無配向の多結晶質であることが判った。また、金属中水素分析計 (EMGA-1100、堀場製作所製) を用いて膜中水素量を定量したところ $4 \pm 1 \text{ atomic\%}$ であった。

更に、帯状部材上に堆積形成された膜について、 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の試料片を任意に5ヶ所切り出し、その表面状態を超高分解能、低加速FE-SEM (日立製作所S-900型) にて観察したところ、膜表面は平滑であり、異常突起の発生はほとんど認められなかった。

製造例5

製造例1において実施した堆積膜形成工程にひき続き、用いた原料ガスの導入を止め、隔離容器400の内圧を $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下まで真空引きした後、ガス導入管105より、 SiH_4 380sccm、 PH_3 (1% H_2 希釈) 32sccm、 SiF_4 5sccm、 H_2 25sccmを導入し、成膜室723の内圧を11mTorrに保持し、マイクロ波電力を1.1kWとした以外は同様の堆積膜形成条件でn型のアモルファスシリコン膜の連続堆積を行った。

なお、バイアス印加用電源118より+90Vの直流電圧を導線119を介してガス導入管を兼ねるバイアス印加管112に印加させたところ、7.1Aのバイアス電流が流れ、目視によるとプラズマの輝度が若干増した。

本製造例及び他の製造例終了後、帯状部材を冷却して取り出し、本製造例において形成された堆積膜の膜厚分布を幅方向及び長手方向について測定した所、5%以内に納まっており、堆積速度は平均 60 \AA/sec であった。

また、その一部を切り出し、FT-IR (パーキン・エルマー社製1720X) を用い反射法により赤外吸収スペクトルを測定したところ、 2000 cm^{-1} 及び 630 cm^{-1} に吸収が認められ、 $\text{a-Si}:\text{H}:\text{F}$ 膜に特有の吸収パターンであった。更に、RHEED (JEM-100SX、日立電子製) により膜の結晶性を評価したところ、ハローで、非晶質であることが判った。また、金属中水素分析計 (EMGA-1100、堀場製作所製) を用いて膜中水素量を定量したところ $22 \pm 2 \text{ atomic\%}$ であった。

更に、帯状部材上に堆積形成された膜について、 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の試料片を任意に5ヶ所切り出し、その表面状態を超高分解能、低加速FE-SEM (日立製作所S-900型) にて観察したところ、膜表面は平滑であり、異常突起の発生はほとんど認められなかった。

製造例6

製造例1において、SUS430BA製帯状基板のかわりに、堆積膜の形成される側の面にAl膜を 2 \mu m 蒸着した (うち、その一部には巾 70 \mu m 、長さ 10 mm のくし型ギャップを幅及び長手方向に 20 cm ごとに形成した。) PET (ポリエチレンテレフタレート) 製帯状基板 (幅 60 cm × 長さ 100 m × 厚さ 0.8 mm) を用い、基板表面温度を 210°C とした以外は、全く同様の操作にてアモルファスシリコン膜の連続堆積を行った。

なお、バイアス印加用電源118より+90Vの直流電圧を導線119を介してガス導入管を兼ねるバイアス印加管112に印加させたところ、7.0Aのバイアス電流が流れ、目視によるとプラズマの輝度が若干増した。

基板を冷却後取り出し、まず、膜厚分布を幅方向及び長手方向について測定したところ5%以内に納まっており、堆積速度は平均 84 \AA/sec であった。また、その一部を切り出し、FT-IR (パーキン・エルマー社製1720X) を用い、リファレンス透過法により赤外吸収スペクトルを測定したところ、 2000 cm^{-1} 及び 630 cm^{-1} に吸収が認め

61

られ、 α -Si:H:F膜に特有の吸収パターンであった。また、 2000cm^{-1} 付近のSi-Hに帰属される吸収から膜中水素量を定量したところ、 $23\pm 2\text{atomic}\%$ であった。

更に、RHEED (JEM-100SX、日本電子製)により、膜の結晶性を評価したところ、ハローで、非晶質であることが判った。

また、あらかじめ形成してあるギャップ電極のうち20箇所をランダムに切り出し、それぞれについてAM-1光 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$)照射下での光電流値、及び暗中で暗電流値をHP4140Bを用いて測定し、明導電率 σ_p (S/cm)、及び暗導電率 σ_d (S/cm)を求めたところ、それぞれ $(5.5\pm 0.5)\times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 及び $(1.5\pm 0.5)\times 10^{-11}\text{S}/\text{cm}$ の範囲内に納まっていた。

また、この試料片をCPM (Constant Photocurrent Method) 装置 (自社内製装置) にセットし、ITO膜側から光入射を行ってアーバック裾 (Urbach Tail) の傾きを測定したところ、 $51\pm 1\text{meV}$ で、欠陥の少ない膜であることが判った。

製造例7~11

製造例1~5の製造条件において、バイアス印加電圧を第20表に示す条件に変えた以外は同様の操作及びプラズマ生起条件等にて、各堆積膜の形成を行った。

形成された堆積膜の評価を、製造例1~5と同様の方法にて行った結果を総合して、第20表中に示したが、いずれの場合においても異常放電は発生せずプラズマは安定しており、良好な特性の膜が得られた。

製造例12~16

製造例1~5の製造条件において、第2のバイアス棒に印加するバイアス印加電圧を第21表に示す条件に変えた以外は同様の操作及びプラズマ生起条件等にて、各堆積膜の形成を行った。なお、バイアス印加方法は第13図 (D) に示した方法にて、第1のバイアス棒にはいずれの場合も+30Vを印加した。

形成された堆積膜の評価を、製造例1~5と同様の方法にて行った結果を総合して、第21表中に示したが、いずれの場合においても異常放電は発生せずプラズマは安定しており、良好な特性の膜が得られた。

製造例17

本製造例においては、第10図の断面模式図に示す層構成のショットキー接合型ダイオードを第7図に示す装置を用いて、作製した。

ここで、1001は基板、1002は下部電極、1003は n^+ 型半導体層、1004はノンドープの半導体層、1005は金属層、1006、1007は電流取り出し用端子である。

まず、製造例1で用いたのと同様のSUS430BA製帯状部材101を連続スパッタ装置にセットし、Cr (99.98%)電極をターゲットとして用いて、 1500\AA のCr薄膜を堆積し、下部電極1002を形成した。

ひき続き、該帯状部材101を装置例12で示した第7図の連続堆積膜形成装置の真空容器701中の送り出し用ボ

62

ビン703にセットし、Cr薄膜の堆積された面を下側に向けた状態で隔離容器400を介して、真空容器702中の巻き取り用ボビン704にその端部を巻きつけ、たるみのないよう張力調整を行った。

なお、本製造例における基板の湾曲形状等の条件は第19表に示したのと同様とし、マイクロ波アプリケーションは製造例1と同様のNo.13のタイプのものを用いた。

その後、不図示の排気ポンプにて、各真空容器の排気管709、710、711を介して、製造例1と同様の荒引き、高真空引き操作を行った。この時、基板表面温度は 250°C となるよう、温度制御機構106、107により制御した。

十分に脱ガスが行われた時点で、ガス導入管を兼ねるバイアス印加管112より、 SiH_4 340sccm、 SiF_4 5sccm、 PH_3/H_2 (1% H_2 希釈) 55sccm、 H_2 25sccmを導入し、スロットルバルブ709の開度を調整して、成膜室723の内圧を11mTorrに保持し、圧力が安定したところで、直ちに不図示のマイクロ波電源より1.8kWのマイクロ波をアプリケーション301より放射させた。プラズマが生起したと同時に+80Vの直流バイアス電圧を印加させたところ、7.8Aのバイアス電流が流れた。プラズマが安定したところで搬送を開始し、53cm/minの搬送スピードで図中左側から右側方向へ搬送しつつ5分間の堆積操作を行った。これにより、 n^+ 半導体層1003としての n^+ 型 α -Si:H:F膜が下部電極1002上に形成される。

なお、この間ガスゲート721、722にはゲートガスとして H_2 を50sccm流し、排気孔718より不図示の排気ポンプで排気し、ガスゲート内圧は2mTorrとなるように制御した。

マイクロ波の供給及び原料ガスの導入を止め、また、帯状部材101の搬送を止めてから隔離容器400の内圧を $5\times 10^{-6}\text{Torr}$ 以下まで真空引きした後、再びガス導入管を兼ねるバイアス印加管112より、 SiH_4 360sccm、 SiF_4 10sccm、 H_2 45sccmを導入し、スロットルバルブ709の開度を調整して、成膜室723の内圧を7.5mTorrに保持し、圧力が安定したところで、直ちに不図示のマイクロ波電源より1.7kWのマイクロ波をアプリケーション301より放射させた。プラズマが生起したのと同時に+80Vの直流のバイアス電圧を印加させたところ、6.8Aのバイアス電流が流れた。プラズマが安定したところで搬送を開始し、56cm/minの搬送スピードで図中右側から左側方向へ逆転搬送しつつ、5.2分間の堆積操作を行った。これにより、 n^+ 型 α -Si:H:F膜上にノンドープの半導体層1004としての α -Si:H:F膜が積層形成される。

すべての堆積操作終了後、マイクロ波の供給、原料ガスの供給を止め、帯状部材101の搬送を止め、十分に隔離容器400内の残留ガスの排気を行い、帯状部材を冷却後取り出した。

該帯状部材の10箇所をランダムに $\phi 5\text{mm}$ のパーマロイ製マスクを密着させ、金属層1005としてのAu薄膜を電子ビーム蒸着法にて80 \AA 蒸着した。続いて、ワイヤボンダ

63

一にて電流取り出し用端子1006,1007をボンディングし、HP4140Bを用いてダイオード特性を評価した。

その結果、ダイオード因子 $n=1.08\pm0.05$ 、 $\pm1V$ での整流比約6桁と良好なダイオード特性を示した。

製造例18

本製造例においては、第11図(A)の断面模式図に示す層構成のpin型光起電力素子を装置例13で示した第8図の連続堆積膜形成装置を用いて作製した。

該光起電力素子は、基板1101上に下部電極1102、n型半導体層1103、i型半導体層1104、p型半導体層1105、透明電極1106及び集電電極1107をこの順に堆積形成した光起電力素子1100である。なお、本光起電力素子では透明電極1106の側より光の入射が行われることを前提としている。

まず、製造例6で用いたのと同様のPET製帯状部材101を連続スパッタ装置にセットし、Ag(99.99%)電極をターゲットとして用いて1000ÅのAg薄膜を、また連続してZnO(99.999%)電極をターゲットとして用いて1μmのZnO薄膜をスパッタ蒸着し、下部電極1102を形成した。

引き続き、該下部電極1002の形成された帯状部材101を第8図に示した連続堆積膜形成装置に、製造例17で行ったのと同様の要領でセットした。この時の隔離容器40内における基板の湾曲形状等の条件を第22表に示す。

また、隔離容器400-a,400-bにおいては、第23表に示す堆積膜形成条件でn型a-Si:H:F膜及びp+型μc-Si:H:F膜の形成を行った。

まず、真空容器でマイクロ波プラズマを生起させ、放電等が安定したところで帯状部材101を搬送スピード47cm/minで図中左側から右側方向へ搬送させ、連続して、n,i,p型半導体層を積層形成した。

帯状部材101の全長に亘って半導体層を積層形成した後、冷却後取り出し、更に、連続モジュール化装置にて40cm×80cmの太陽電池モジュールを連続作製した。

作製した太陽電池モジュールについて、AM1.5(100mW/cm²)光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で8.6%以上が得られ、更にモジュール間の特性のバラツキは5%以内に納まっていた。

また、AM1.5(100mW/cm²)光の500時間連続照射後の光電変換効率の初期値に対する変化率を測定したところ9.5%以内に納まった。

更に、ショート等による欠陥発生率をバイアス電圧を印加させずに形成した太陽電池モジュールの場合と比較したところ、20%以上向上していた。

これらのモジュールを接続して3kWの電力供給システムを作製することができた。

製造例19

本製造例では、製造例18で作製したpin型光起電力素子において、i型半導体層としてのa-Si:H:F膜のかわりにa-SiC:H:F膜を用いた例を示す。

64

a-SiGe:H:F膜の形成は、搬送速度を50cm/min、バイアス電圧を方形波(1kHz)、180V_{p-p}とした以外は製造例2で行ったのと同様の成膜条件で行い、他の半導体層形成及びモジュール化工程は製造例18と同様の操作及び方法で行い、太陽電池モジュールを作製した。

作製した太陽電池モジュールについて、AM1.5(100mW/cm²)光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で7.6%以上が得られ、更にモジュール間の特性のバラツキは5%以内に納まっていた。

また、AM1.5(100mW/cm²)光の500時間連続照射後の光電変換効率の初期値に対する変化率を測定したところ9.5%以内に納まった。

更に、ショート等による欠陥発生率をバイアス電圧を印加させずに形成した太陽電池モジュールの場合と比較したところ、20%以上向上していた。

これらのモジュールを接続して3kWの電力供給システムを作製することができた。

製造例20

本製造例では、製造例18で作製したpin型光起電力素子において、i型半導体層としてのa-Si:H:F膜のかわりにa-SiC:H:F膜を用いた例を示す。

a-SiC:H:F膜の形成は、搬送速度を43cm/min、バイアス電圧を正弦波(500Hz)、170V_{p-p}とした以外は製造例3で行ったのと同様の操作及び方法で行い、他の半導体層形成及びモジュール化工程は製造例18と同様の操作及び方法で行い、太陽電池モジュールを作製した。

作製した太陽電池モジュールについて、AM1.5(100mW/cm²)光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で6.7%以上が得られ、更にモジュール間の特性のバラツキは5%以内に納まっていた。

また、AM1.5(100mW/cm²)光の500時間連続照射後の光電変換効率の初期値に対する変化率を測定したところ9.5%以内に納まった。

更に、ショート等による欠陥発生率をバイアス電圧を印加させずに形成した太陽電池モジュールの場合と比較したところ、20%以上向上していた。

これらのモジュールを接続して3kWの電力供給システムを作製することができた。

製造例21

本製造例では、第11図(C)に示す層構成の光起電力素子を作製した。作製にあたっては、第8図に示す装置において隔離容器400-a,400-bと同様の構成の隔離容器400-a',400-b'をこの順でガスゲートを経て更に接続させた装置(不図示)を用いた。

なお、帯状部材としては製造例1で用いたのと同様の材質及び処理を行ったものを用い、下部素子1111は製造例19で、上部素子1112は製造例18で作製したのと同様の層構成とし、各半導体層の堆積膜作製条件は第24表に示した。モジュール化工程は製造例18と同様の操作及び方法で行い、太陽電池モジュールを作製した。

65

作製した太陽電池モジュールについて、AM1.5 (100mW/cm²) 光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で10.3%以上が得られ、更にモジュール間の特性のバラツキは5%以内に納まっていた。

また、AM1.5 (100mW/cm²) 光の500時間連続照射後の光電変換効率の初期値に対する変化率を測定したところ9%以内に納まった。

更に、ショート等による欠陥発生率をバイアス電圧を印加させずに形成した太陽電池モジュールの場合と比較したところ、20%以上向上していた。

これらのモジュールを接続して3kWの電力供給システムを作製することができた。

製造例22

本製造例では、第11図(C)に示す層構成の光起電力素子を作製した。作製にあたっては、第8図に示す装置において隔離容器400-a, 400, 400-bと同様の構成の隔離容器を400-a', 400', 400-b'をこの順でガスゲートを介して更に接続させた装置(不図示)を用いた。

なお、帯状部材としては製造例1で用いたのと同様の材質及び処理を行ったものを用い、下部素子1111は製造例18で、上部素子1112は製造例20で作製したのと同様の層構成とし、各半導体層の堆積膜作製条件は第25表に示した。モジュール化工程は製造例18と同様の操作及び方法で行い、太陽電池モジュールを作製した。

作製した太陽電池モジュールについて、AM1.5 (100mW/cm²) 光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で10.4%以上が得られ、更にモジュール間の特性のバラツキは5%以内に納まっていた。

また、AM1.5 (100mW/cm²) 光の500時間連続照射後の光電変換効率の初期値に対する変化率を測定したところ9%以内に納まった。

66

更に、ショート等による欠陥発生率をバイアス電圧を印加させずに形成した太陽電池モジュールの場合と比較したところ、20%以上向上していた。

これらのモジュールを接続して3kWの電力供給システムを作製することができた。

製造例23

本製造例では、第11図(D)に示す層構成の光起電力素子を作製した。作製にあたっては、第8図に示す装置において隔離容器400-a, 400, 400-bと同様の構成の隔離容器400-a', 400', 400-b', 400-a'', 400'', 400-b''をこの順でガスゲートを介して更に接続させた装置(不図示)を用いた。

なお、帯状部材としては製造例1で用いたのと同様の材質及び処理を行ったものを用い、下部素子1120は製造例19で、中間素子1121は製造例18、上部素子1123は製造例20で作製したのと同様の層構成とし、各半導体層の堆積膜作製条件は第26表に示した。モジュール化工程は製造例18と同様の操作及び方法で行い、太陽電池モジュールを作製した。

作製した太陽電池モジュールについて、AM1.5 (100mW/cm²) 光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で10.7%以上が得られ、更にモジュール間の特性のバラツキは5%以内に納まっていた。

また、AM1.5 (100mW/cm²) 光の500時間連続照射後の光電変換効率の初期値に対する変化率を測定したところ8.5%以内に納まった。

更に、ショート等による欠陥発生率をバイアス電圧を印加させずに形成した太陽電池モジュールの場合と比較したところ、20%以上向上していた。

これらのモジュールを接続して3kWの電力供給システムを作製することができた。

10

20

30

第 1 表

アパーチャー No.	導波管規格	(mm) 孔寸法 (長さ×幅)	孔個数	孔間隔	終端	孔の 開閉状態
1	EIAJ、WCI-25	60×45	5	50	閉	全 閉
2	自社規格 内直径φ90mm	50×40	6	40	閉	終端側より 4個開
3	自社規格 内直径φ100mm	35×55	7	40	閉	終端側より 5個開
4	IEC、R-32	60×50	5	50	閉	全 閉
5	"	"	"	"	"	終端側より 4個開
6	"	50×40	6	40	"	全 閉
7	"	"	"	"	"	終端側より 4個開
8	IEC、R-26	30×70	8	"	閉	終端側より 1つおきに 閉
9	自社規格 内径寸法(mm) 96×27	40×80	6	50	閉	終端側より 5個開

第 2 表

原料ガスの種類及び流量	SiH ₄ : 360sccm H ₂ : 40sccm
マイクロ波周波数及び電力	2.45GHz 2.0kW
L ₁ , L ₂	2cm, 2cm
L ₃	12.5cm
湾曲形状の内直径、幅	φ20cm、50cm
成膜室内の内圧	8mTorr
分離手段の材質及び寸法	石英管 (厚さ 3mm) φ12cm×80cm (内径)
帯状部材の種類	SUS 430BA
マイクロ波プラズマ領域	穴径8mm、開口率45%
閉じ込め用バンチングボード	SUS 316L製、表面にAl ₂ O ₃ 溶射

第 3 表

実験例	アプリケーションNo.	放電状態
1	1	安定だが、ややマイクロ波電源側に偏っている
2	2	ほぼ全面に亘って安定
3	3	〃

実験例	アプリケーションNo.	放電状態
4	4	安定だが、ややマイクロ波電源側に偏っている
5	5	ほぼ全面に亘って安定
6	6	安定だが、ややマイクロ波電源側に偏っている

*

71

実験例	アプリケーションNo	放電状態
7	7	ほぼ全面に亘って安定

72

実験例	アプリケーションNo	放電状態
8	8	//
9	9	//

第 4 表

原料ガスの種類及び流量	SiH ₄ : 370sccm H ₂ : 45sccm
マイクロ波周波数及び電力	2.45GHz 1.5kW
L ₄	3cm
湾曲形状の内直径、幅	φ40cm、50cm
成膜室内の内圧	9mTorr
分離手段の材質及び寸法	石英管 (厚さ 3mm) φ12cm×80cm (内径)
帯状部材の種類	SUS 430BA
マイクロ波プラズマ領域	穴径8mm、開口率45%
閉じ込め用パンチングボード	SUS 316L製、表面にAl ₂ O ₃ 溶射

実験例	アプリーケーターNo	放 電 状 態
10	1	安定だが、ややマイクロ波電源側上部に偏っている
11	2	ほぼ全面に亘って安定
12	3	ほぼ全面に亘って安定
13	4	安定だが、ややマイクロ波電源側上部に偏っている
14	5	ほぼ全面に亘って安定
15	6	安定だが、ややマイクロ波電源側上部に偏っている
16	7	ほぼ全面に亘って安定
17	8	"
18	9	"

第 6 表

アプリケーションNo.	導波管規格	孔寸法 (mm) [L×W]	シャッター寸法 (mm) [L×W ₁ , W ₂] **)	終端	開口率 (%)
10	EIAJ、WCI-25	480×70	530×45, 65 *1)	閉	40
11	"	"	530×45, 65 *2) R=42	閉	45
12	自社規格 内長径φ90mm	480×75	530×50, 70 *1)	閉	40
13	自社規格 内長径φ100mm	470×80	530×55, 75 *2) R=45	閉	45
14	IEC、R-32	470×72	520×55	閉	45
15	"	"	520×45, 55	閉	50
16	"	"	520×45, 55 *4) R=40	閉	55
17	IEC、R-26	450×86	480×50, 60	閉	45
18	自社規格 内径寸法 (mm) 96×27	420×95	460×55, 65	閉	50
19	"	"	460×55, 65 *4) R=45	閉	55

* 1) 第3図(c)

* 2) 第3図(d)

* 3) L×W₁ : 短冊状* 4) L×W₁, W₂ : 台形状* 4) L×W₁, W₂ : 台形状にて半径Rの半円状の切り欠きを3ヶ所つける

第 7 表

実験例	アプリケーションNo.	放電状態
19	10	ほぼ全面に亘って安定
20	11	全面に亘って安定
21	12	ほぼ全面に亘って安定

*

実験例	アプリケーションNo.	放電状態
22	13	全面に亘って安定
23	14	安定だが、ややマイクロ波電源側に偏っている
24	15	ほぼ全面に亘って安定

77

実験例	アプリケーションNo	放電状態
25	16	全面に亘って安定
26	17	ほぼ全面に亘って安定
27	18	〃
28	19	全面に亘って安定

第 8 表




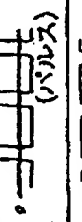
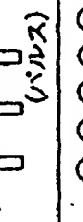


実験例	アプリケーションNo	放電状態
29	10	ほぼ全面に亘って安定
30	11	全面に亘って安定
31	12	ほぼ全面に亘って安定

78

実験例	アプリケーションNo	放電状態
32	13	全面に亘って安定
33	14	安定だが、ややマイクロ波電源側上部に偏っている
34	15	ほぼ全面に亘って安定
35	16	全面に亘って安定
36	17	ほぼ全面に亘って安定
37	18	〃
38	19	全面に亘って安定

10

第 9 表

波 形	周 波 数 (Hz)										最大振幅電圧 (V _{p-r})
	60	400	500	1.5K	2 K	500K	900K	2 M	2.5M	4 M	
 (正弦波)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	220
 (三角波)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	230
 (方形波)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	250
 (パルス)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	190
 (パルス)	△	△	△	△	△	△	△	△	×	×	190
 (脈 流)	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	80
 (正弦波)	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	220

○…良 好
△…実用上の効果有
×…効果無し

(41)

第 81 表
10

比較実験例	圧力(mTorr)								
	0.5	1	3	10	30	50	100	200	500
4	×	△*	○	◎	◎	◎	○	○	△**
5	×	△*	○	◎	◎	◎	○	○	△**
6	×	△*	○	◎	◎	◎	○	○	△**
7	×	△*	○	◎	◎	◎	○	○	△**

*) 放電のチラツキ有

**) 放電の異常集中有

第 11 表

比較実験例	マイクロ波電力(W)						
	200	300	700	1000	1500	3000	5000
8	×	△*	○	◎	◎	○	△**
9	×	△*	◎	◎	◎	◎	△**
10	×	△*	○	◎	◎	○	△**
11	×	△*	◎	◎	◎	○	△**

*) 放電のチラツキ有

**) 異常放電有

第 12 表

比較実験例	L ₁ , L ₂ (cm)								
	0.5, 0.5	1, 1	1, 2.5	2, 3	3, 3	3, 5	5, 5	8, 8	
12	○	○	◎	◎	◎	○	△**	×	
13	○	○	◎	◎	◎	○	△**	×	
14	○	○	◎	◎	◎	○	△**	×	
15	○	○	◎	◎	◎	△*	△**	×	

*) 放電チラツキ有、マイクロ波の漏れやや有

**) 放電チラツキ有、マイクロ波の漏れ大

第 13 表

比較実験例	L ₂ (cm)				
	3	5	8	10	14
16	×	△**	○	◎	◎
17	×	△**	○	◎	◎
18	×	△**	○	◎	◎
19	△**	△**	○	◎	◎

*) 放電せず

**) 放電チラツキ有

第 82 表
14

比較実験例	湾曲形状の内直径(cm)						
	12	16	20	25	30	35	45
20	◎	◎	◎	◎	○	△*	△*
21	◎	◎	◎	◎	◎	○	△*
22	◎	◎	◎	◎	○	△*	△*
23	◎	◎	◎	◎	○	○	△*

10 *) 放電チラツキ有

第 15 表

比較実験例	圧力(mTorr)								
	0.5	1	3	10	30	50	100	200	500
24	×	△*	○	◎	◎	◎	◎	○	△**
25	×	△*	◎	◎	◎	◎	◎	○	△**
26	×	△*	○	◎	◎	◎	◎	○	△**
27	×	△*	○	◎	◎	◎	◎	○	△**

20

*) 放電のチラツキ有

**) 放電の異常集中有

第 16 表

比較実験例	マイクロ波電力(W)						
	200	300	700	1000	1500	3000	5000
28	×	△*	◎	◎	◎	○	△**
29	×	△*	◎	◎	◎	◎	△**
30	×	△*	◎	◎	◎	○	△**
31	×	△*	◎	◎	◎	○	△**

30

*) 放電のチラツキ有

**) 異常放電有

第 17 表

比較実験例	L ₄ (cm)							
	1	1.5	2	3	5	8	10	14
32	○	◎	◎	◎	◎	○	△**	×
33	○	◎	◎	◎	◎	○	△**	×
34	○	◎	◎	◎	○	△*	△**	×
35	○	◎	◎	◎	◎	○	△**	×

40

*) 放電のチラツキ有、マイクロ波の漏れ有

**) マイクロ波の漏れ大

第 83 表
18

比較 実験 例	湾曲形状の内直径(cm)						
	16	20	30	45	50	60	70
36	○	◎	◎	◎	○	△	△ ^{*)}
37	○	◎	◎	◎	◎	○	△ ^{*)}
38	○	◎	◎	◎	○	△	△ ^{*)}
39	○	◎	◎	◎	○	○	△ ^{*)}

*) 放電チャツキ有り

第 84 表
19

湾曲形状の内直径 (cm)	φ25
L ₁ , L ₂	2cm, 2cm
L ₃	12.5cm
分離手段の材質及び寸法	石英管(厚さ3mm) φ12cm×100cm(内径)
マイクロ波プラズマ領域閉 じ込め用パンチングボード	孔径10mm、開口率40% SUS316L、アルミナ溶射

第 20 表

製造例	バイアス電圧			成膜条件 (V_{F-r} 電圧以外)	バイアス印加方法	顕評価結果
	波 形	周波数(Hz)	最大振幅電圧(V_{F-r})			
7	三角波	5K	190	製造例1に同じ	第13図(B)に示した方法	異常成長が少なく 特性良好
8	パルス波	500	150 (基準電位 -30V)	製造例2に同じ	第13図(C)に示した方法	"
9	正弦波	2K	220	製造例3に同じ	第13図(A)に示した方法	"
10	脈流	100	70	製造例4に同じ	第13図(C)に示した方法	特性良好
11	正弦波	10K	140 (基準電位 0V)	製造例5に同じ	第13図(B)に示した方法	異常成長が少なく 特性良好

注) バイアス棒はニッケル製を使用

87

第 21 表

製造例	バイアス電圧		成 成 条 件 (バイアス電圧以外)	バイアス 印加方法	膜評価結果
	波 形	周波数 (Hz)			
12	パルス波	1.5K	160 (基準電位 -30V)	第13図 (D) に示した方法	異常成長が少なく 特性良好
13	三角波	1K	180	"	"
14	脈 波	500	80	"	特性良好
15	正弦波	900	200	"	異常成長が少なく 特性良好
16	方形波	3K	200	"	"

注) バイアス棒はニッケル膜を使用

パラメーター	半導体層	400
堆積膜形成用原料ガス (sccm)	SiH ₄ H ₂ SiF ₄	360 110 10
成膜室内圧力 (mTorr)		8.5
マイクロ波電力 (kW)		1.1
湾曲形状の内直径 (cm)		φ 20
L ₁ , L ₂ (cm)		1.5, 1.5
L ₃ (cm)		12.5
アプリーケーター No.		13
分離手段の材質及び寸法		石英管 (肉厚 3 mm) φ 12 × 100 cm (内径)
マイクロ波プラズマ領域閉じ 込め用パンチングポート		穴径 5 mm, 開口率 45%, SUS316L, 7W 分容射
バイアス電圧		三角波、1kHz 200V _{r-p}

注) バイアス印加手段は第11図(B) に示す式

半導体層 パラメーター	400-a	400-b
堆積膜形成用原料ガス (sccm)	SiH ₄ 60 H ₂ 100 PH ₃ /H ₂ 10 (1% H ₂ 希釈) SiF ₄ 5	SiH ₄ 22 H ₂ 200 B ₂ H ₆ /H ₂ 11 (3000ppm H ₂ 希釈) SiF ₄ 5
圧 力 (mTorr)	14	19
マイクロ波電力 (kW)	0.8	1.1
湾曲形状の内直径 (cm)	φ13 *)	φ13 *)
L ₁ , L ₂ (cm)	1.0, 1.0	1.0, 1.0
L ₃ (cm)	10	10
アプリーケーターNo.	11	11
分離手段の材質及び寸法	石英管 (肉厚 3 mm) φ10×100cm (内径)	石英管 (肉厚 3 mm) φ10×100cm (内径)
マイクロ波プラズマ領域 閉じ込め用パンチングポ ート	穴径 5 mm, 開口率45%, SUS316L, 7Wミタ容射	穴径 5 mm, 開口率45%, SUS316L, 7Wミタ容射
直流バイアス電圧	90V/7.1A	95V/8.2A

*) 膜厚微調整用の基板カバーを湾曲形状内に挿入

第 24 表

半導体層 パラメーター	下 部 素 子		上 部 素 子	
	400-a	400	400-a'	400-b'
堆積膜形成用原料ガス (sccm)	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (1% H ₂ 希釈) SiF ₄	SiH ₄ GeH ₄ H ₂ SiF ₄	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (1% H ₂ 希釈) SiF ₄	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (3000ppm H ₂ 希釈) SiF ₄
成膜室内の圧力 (mTorr)	14	15	15	20
マイクロ波電力 (kW)	0.82	0.95	0.82	1.05
湾曲形状の内直径 (cm)	φ13 **	φ20	φ13 **	φ13 **
L ₁ , L ₂ (cm)	1.0, 1.0	1.5, 1.5	1.0, 1.0	1.0, 1.0
L ₃ (cm)	10	12	10	10
アブリケターNo.	2	12	10	10
分離手段の材質及び寸法	石英管 (肉厚3mm) φ10×100cm (内径)	石英管 (肉厚3mm) φ12×100cm (内径)	400-a用と同様	400-a用と同様
マイクロ波プラズマ 領域閉じ込め用バンチン グボート	穴径5mm、開口率45% SUS316L、アルミナ溶射			
帯状部材の表面温度 (°C)	250	250	250	240
バイアス電圧	直流、90V/6.9A	直流、60V/7.5A	直流、90V/6.9A	直流、120V/7.9A
搬送速度	4.3cm/min			

*) 膜厚微調整用の基板カバーを湾曲形状内に挿入

第 25 表

半導体層 パラメーター	下 部 素 子		上 部 素 子		子
	400-a	400	400-b	400-a'	400-b'
堆積膜形成用原料ガス (sccm)	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (19%H ₂ 希釈) SiF ₄	SiH ₄ H ₂ SiF ₄	SiH ₄ H ₂ BF ₃ /H ₂ (300ppmH ₂ 希釈) SiF ₄	SiH ₄ CH ₄ H ₂ SiF ₄	SiH ₄ H ₂ BF ₃ /H ₂ (3000ppmH ₂ 希釈) SiF ₄
成膜室内の圧力 (mTorr)	50 100 8 5	270 45 10	18 200 10 5	48 90 7 4	17 230 10 5
マイクロ波電力 (kW)	13	7.5	17	14	19
湾曲形状の内直径 (cm)	0.82	0.95	1.1	0.82	1.12
L ₁ , L ₂ (cm)	φ13	φ20	φ13	φ13	φ13
L ₃ (cm)	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0
アブリケーターNo	10	12	10	10	10
分離手段の材質及び寸法	2	13	2	2	2
石英管 (肉厚3mm) φ10×100cm (内径)	石英管 (肉厚3mm) φ12×100cm (内径)	400-a用と同様	400-a用と同様	400用と同様	400-a用と同様
マイクロ波アスマ 炉壁閉じ込め用パンチン グロート	穴径5mm、開口率45% SUS316L、アルミナ溶射				
帯状部材の表面温度 (°C)	260	260	250	250	240
バイアス電圧	直流、90V/6.9A	方形波、800Hz 190V _{r-p}	直流、120V/8.1A	直流、90V/6.9A	交流、120V/8.0A
搬送速度	40cm/min				

*) 膜厚微調整用の基板カバーを湾曲形状内に挿入

第 26 表

測定項目	下部素子			中部素子			上部素子		
	400-a	400	400-b	400-a'	400'	400-b'	400-a''	400''	400-b''
成膜条件 成膜ガス (sccm)	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (194/1.0:1000) SIF ₄ 5	SiH ₄ C ₂ H ₆ H ₂ SIF ₄ 5	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (194/1.0:1000) SIF ₄ 5	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (194/1.0:1000) SIF ₄ 5	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (194/1.0:1000) SIF ₄ 4	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (194/1.0:1000) SIF ₄ 4	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (194/1.0:1000) SIF ₄ 4	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (194/1.0:1000) SIF ₄ 4	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /H ₂ (194/1.0:1000) SIF ₄ 5
成膜室内の圧力 (torr)	13	14	17	14	7.5	17	13	23	19
マイクロ波電力 (W)	0.82	0.95	1.1	0.82	0.92	1.0	0.82	1.7	1.1
成膜形状の内径 (cm)	φ12	φ19	φ12	φ12	φ19	φ12	φ12	φ19	φ12
L ₁ , L ₂ (cm)	1.0, 1.0	1.5, 1.5	1.0, 1.0	1.0, 1.0	1.5, 1.5	1.0, 1.0	1.0, 1.0	1.5, 1.5	1.0, 1.0
L ₃ (cm)	10	12	10	10	12	10	10	12	10
アプリケーション	2	19	2	16	13	16	3	13	3
分離手段の材質及び寸法	石英管 (内径3mm) φ10×(100cm) (750)	石英管 (内径3mm) φ12×(100cm) (750)	400-a用と同様	400-a用と同様	400用と同様	400-a用と同様	400-a用と同様	400用と同様	400-a用と同様
マイクロ波プラズマ 発生装置の材質及び 寸法	石英管 (内径3mm) φ10×(100cm) (750)	石英管 (内径3mm) φ12×(100cm) (750)	400-a用と同様	400-a用と同様	400用と同様	400-a用と同様	400-a用と同様	400用と同様	400-a用と同様
成膜室内の温度 (°C)	280	270	270	280	280	250	250	240	240
バイアス電圧	500V 直流、200V-7 (基準電位-50V)	500V 直流、60V/7.2A	500V 直流、120V/7.9A	500V 直流、200V-7 (基準電位-50V)	500V 直流、90V/7.0A	500V 方形波、170V-7	500V 直流、90V/6.9A	500V 方形波、180V-7	500V 方形波、170V-7 (基準電位-10V)
成膜速度	4.3 cm/min								

* 成膜装置用の基板カバーを湾曲形状内に挿入

〔発明の効果の概要〕

本発明の方法によれば、成膜空間の側壁を構成する帯状部材を連続的に移動せしめると共に、前記成膜空間の側壁を構成する帯状部材の幅方向に、マイクロ波の進行方向に対して垂直な一方向に指向性をもたせて均一にマ*50

*マイクロ波エネルギーを放射又は伝達せしめるマイクロ波アプリケーション手段を具備させ、前記成膜空間内にマイクロ波プラズマを閉じ込めることによって、大面積の機能性堆積膜を連続して、均一性良く形成することができ

また、本発明の方法によれば、プラズマ電位を適宜制御することによって、所望の特性を有し、欠陥の少ない高品質の機能性堆積膜を連続して効率良く高い歩留りで形成することができる。

本発明の方法及び装置により、マイクロ波プラズマを前記成膜空間内に閉じ込め、プラズマ電位を制御することにより、マイクロ波プラズマの安定性、再現性が向上すると共に堆積膜形成用原料ガスの利用効率を飛躍的に高めることができる。更に、前記帯状部材を連続して搬送させることによって、湾曲の形状、長さ、及び搬送スピードを種々変化させることによって任意の膜厚の堆積膜を大面積に亘り均一性よく、連続して堆積形成できる。

本発明の方法及び装置によれば、比較的幅広で、且つ長尺の帯状部材の表面上に連続して均一性良く機能性堆積膜を形成できる。従って、特に大面積太陽電池の量産機として好適に用いることができる。

また、放電を止めることなく、連続して堆積膜が形成できるため、積層型デバイス等を作製するときには良好な界面特性が得られる。

また、低圧下での堆積膜形成が可能となり、ポリシラン粉の発生を抑えられ、また、活性種のポリマリゼーション等も抑えられるので欠陥の減少及び、膜特性の向上、膜特性の安定性の向上等が図れる。

従って、稼働率、歩留りの向上が図れ、安価で高効率の太陽電池を量産化することが可能となる。

更に、本発明の方法及び装置によって作製された太陽電池は光電変換効率が高く、且つ、長期に亘って特性劣化の少ないものとなる。

【図面の簡単な説明】

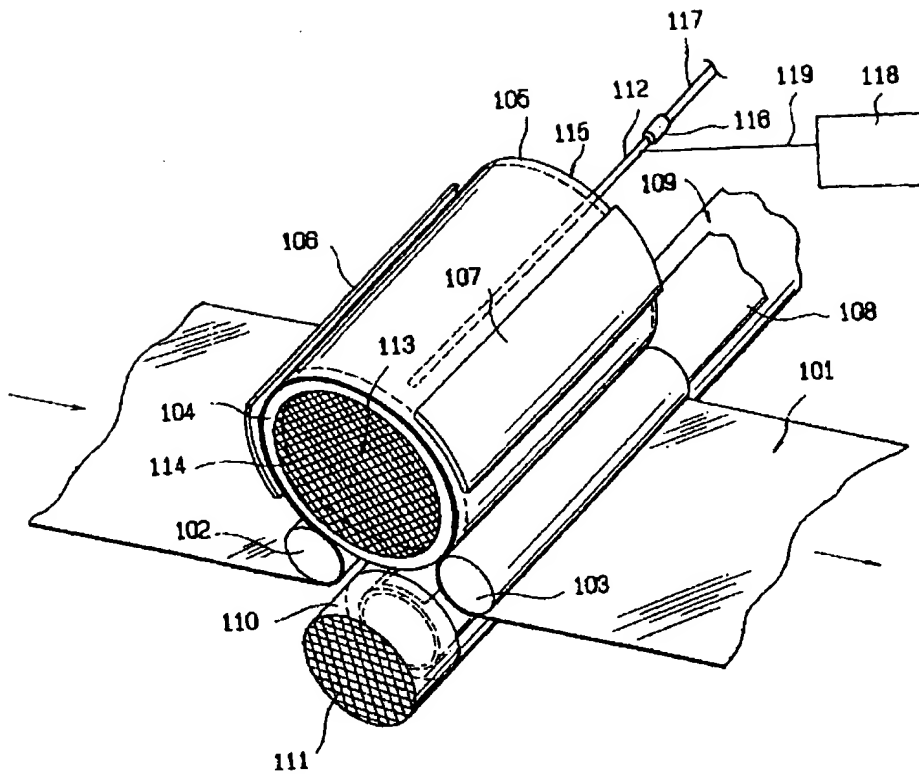
第1図は、本発明のマイクロ波プラズマCVD装置の模式的概略図である。第2図及び第3図(a)乃至(d)は、本発明のマイクロ波アプリアケーター手段の概略図である。第4図は、本発明のマイクロ波プラズマCVD装置の横断面の模式的概略図である。第5図(a)、(b)は本発明における帯状部材の搬送機構の側断面図を模式的に示した図である。第6図は、本発明におけるガスゲート手段の圧力勾配を模式的に示した図である。第7図乃至第9図は、本発明の連続式マイクロ波プラズマCVD装置の1例の全体概略図である。第10図は、本発明において作製されたショットキー接合型ダイオードの断面模式図である。第11図(A)乃至(D)は、本発明において作製されたpin型光起電力素子(シングル、タンデム、トリプル)の断面模式図である。第12図(i)乃至(X)は、帯状部材の処理方法を説明するための図である。第13図は、バイアス印加手段の典型的配置を示す図

である。第14図は、本発明の実験例において得られたバイアス電圧印加時の電流-電圧特性図である。第15図は、本発明の実験例において得られたバイアス電圧印加時のプラズマ電位の変化率を示した図である。

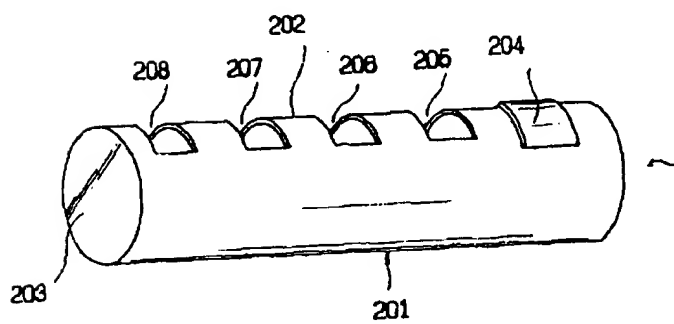
第1乃至13図の夫々について、

101, 1301……帯状部材、102, 103, 1302……支持・搬送用ローラー、104, 105……支持・搬送用リング、106, 107……温度制御機構、108……マイクロ波アプリアケーター、109……分離手段、110, 416……金属筒、111……金網、112, 1303……ガス導入管を兼ねるバイアス印加管、113……マイクロ波プラズマ領域、114, 115……マイクロ波漏洩防止用金網、116, 1309……絶縁性紐手、117, 1310……ガス供給管、118, 1307, 1308……バイアス印加用電源、119……導線、201, 301……マイクロ波アプリアケーター、202, 302……円形導波管、203……末端部、204, 205, 206, 207, 208, 304……孔、303……開口端、305……連結部、306……シャッター、307……溝、308……固定用ピン、309……絶縁体、400……隔離容器、401, 402……固定用フランジ、403……方形、円形変換用導波管、404, 411……連結フランジ、405, 412……開口部、406, 407, 413, 414……オリング、408, 415……冷却用溝、409……開口端部、410, 417……アース用フィンガー、418……連結板、419……排気孔、420……接続フランジ、421……方形導波管、501, 501', 502, 502'……金網、701, 702, 901, 902……真空容器、703……送り出し用ボビン、704……巻き取り用ボビン、705, 706……搬送用ローラー、707, 708, 709……スロットバルブ、710, 711, 718, 719, 720……排気孔、712, 713……温度調整機構、714, 715……圧力計、716, 717, 805, 806, 807, 808……ゲートガス導入管、721, 722, 801, 802, 803, 804……ガスゲート、723……成膜室、809, 810, 811, 812……ゲートガス排気管、903, 904……カソード電極、905, 906……ガス導入管、907, 908……ハロゲンランプ、909, 910……アノード電極、911, 912……排気管、1001, 1101……支持体、1002, 1102……下部電極、1003, 103, 1108, 1114, 1117……n型半導体層、1004, 1104, 1109, 1115, 1118……i型半導体層、1005……金属層、1006, 1007……電流取り出し用端子、1100, 1100', 1111, 1112, 1120, 1121, 1123……pin接合型光起電力素子、1105, 1110, 1116, 1119……p型半導体層、1106……上部電極、1107……集電電極、1113……タンデム型光起電力素子、1124……トリプル型光起電力素子、1201a……帯状部材処理室(A)、1201b……帯状部材処理室(B)、1202, 1203, 1204, 1205, 1206……帯状部材、1207a, 1207b……ローラー、1208a, 1208b……切断刃、1209a, 1209b……溶接治具、1210, 1211, 1212, 1213……接続手段、1304, 1306……バイアス棒、1305……ガス導入管。

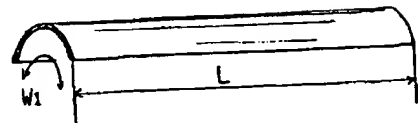
【第1図】



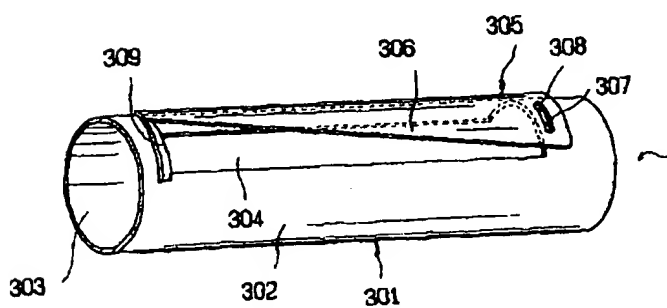
【第2図】



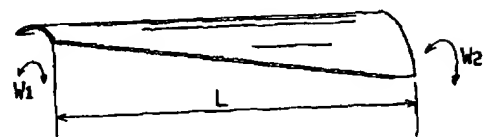
【第3図(b)】



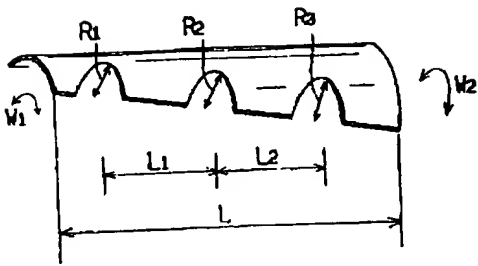
【第3図(a)】



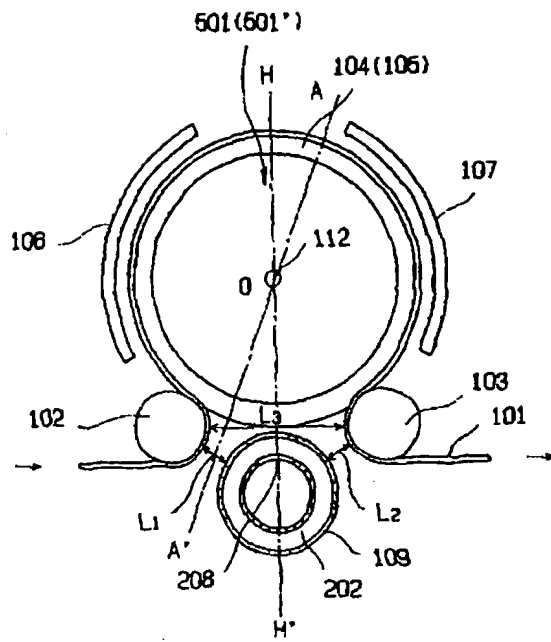
【第3図(c)】



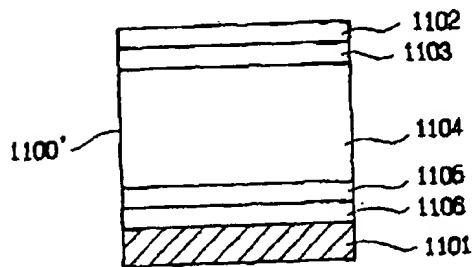
【第3図(d)】



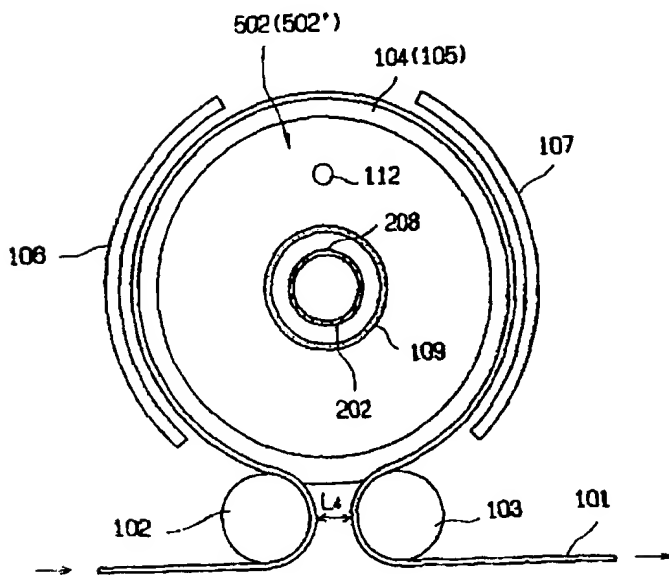
【第5図(a)】



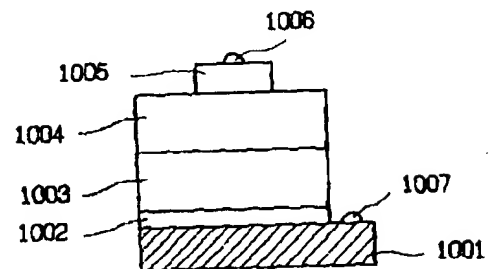
【第11図(B)】



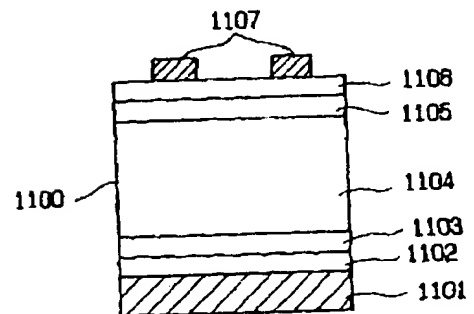
【第5図(b)】



【第10図】

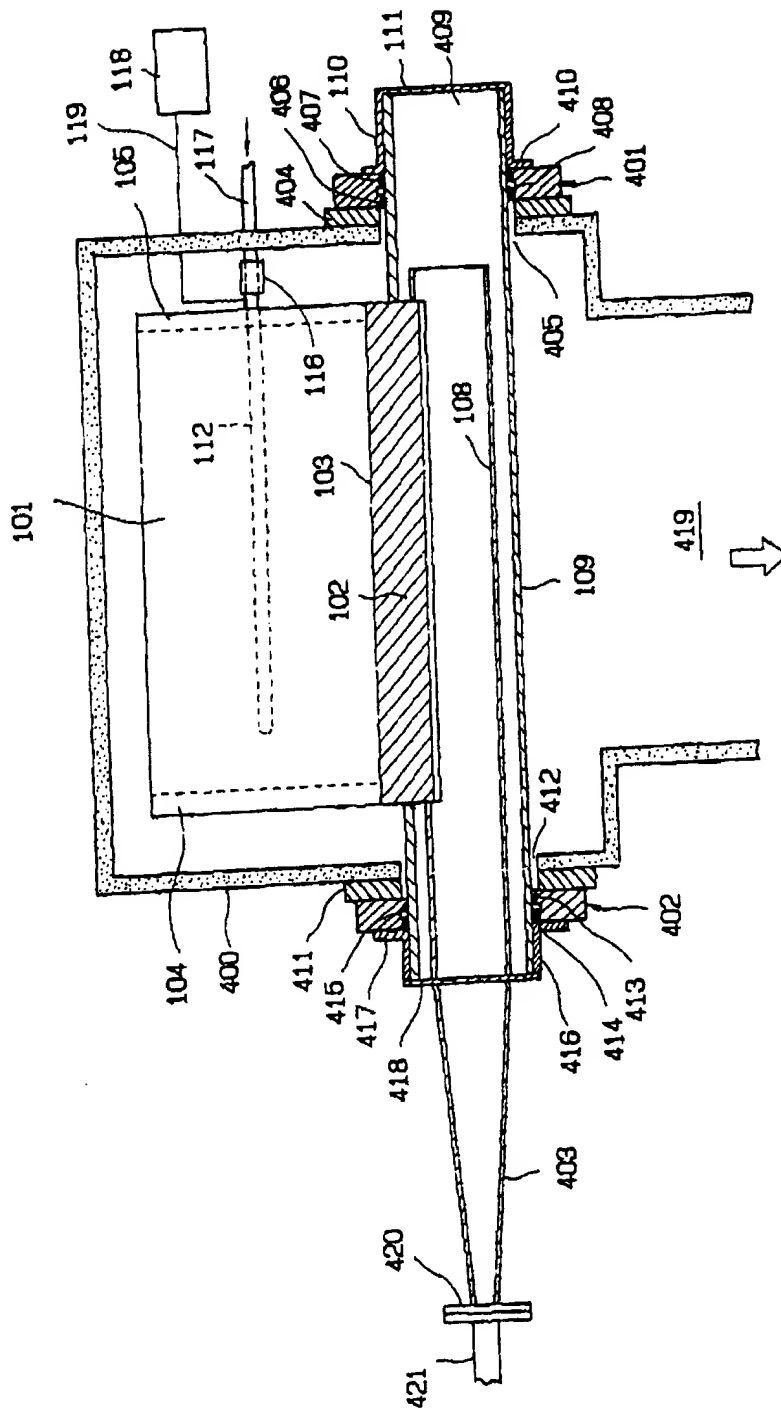


【第11図(A)】

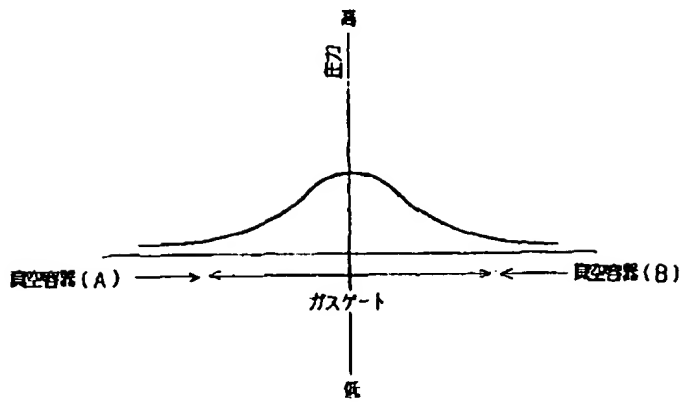


(53)

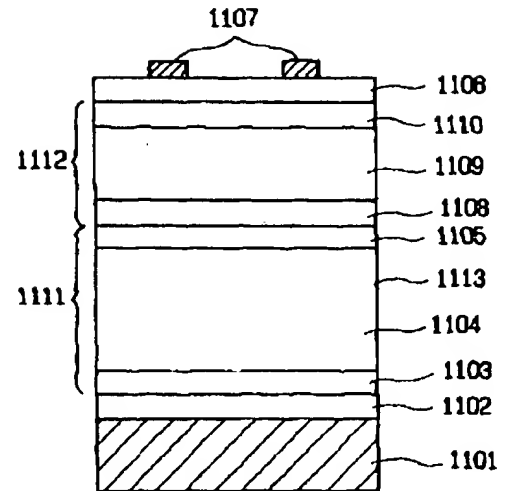
【第4図】



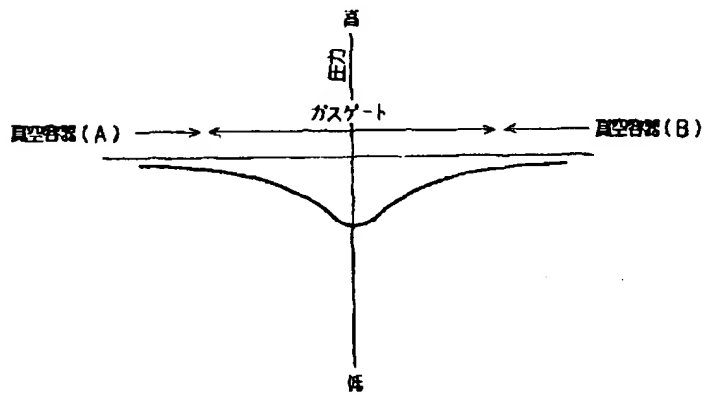
【第6図(a)】



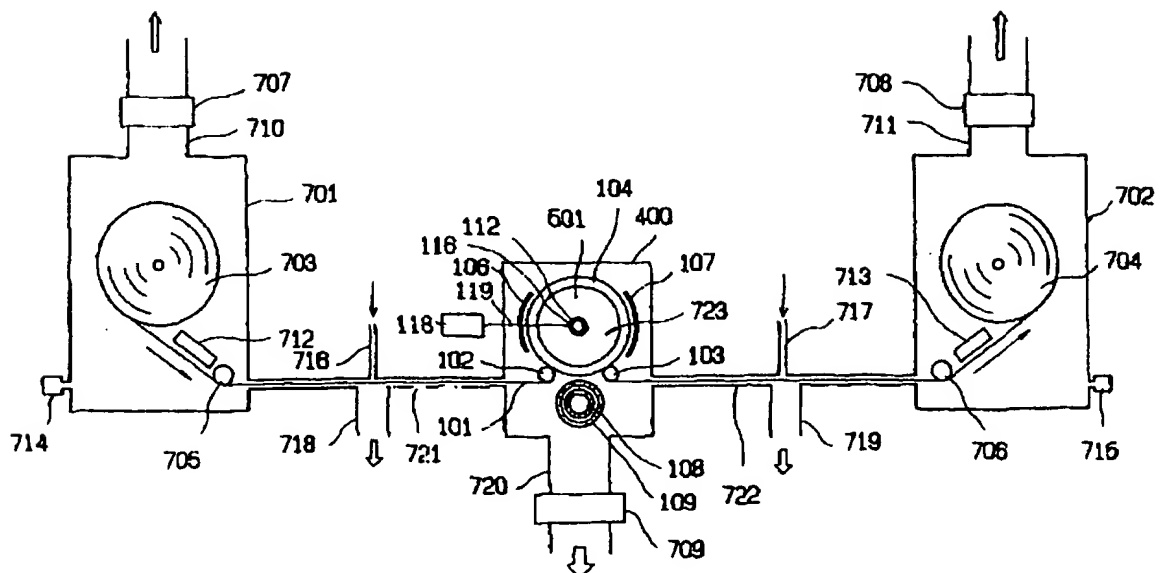
【第11図(C)】



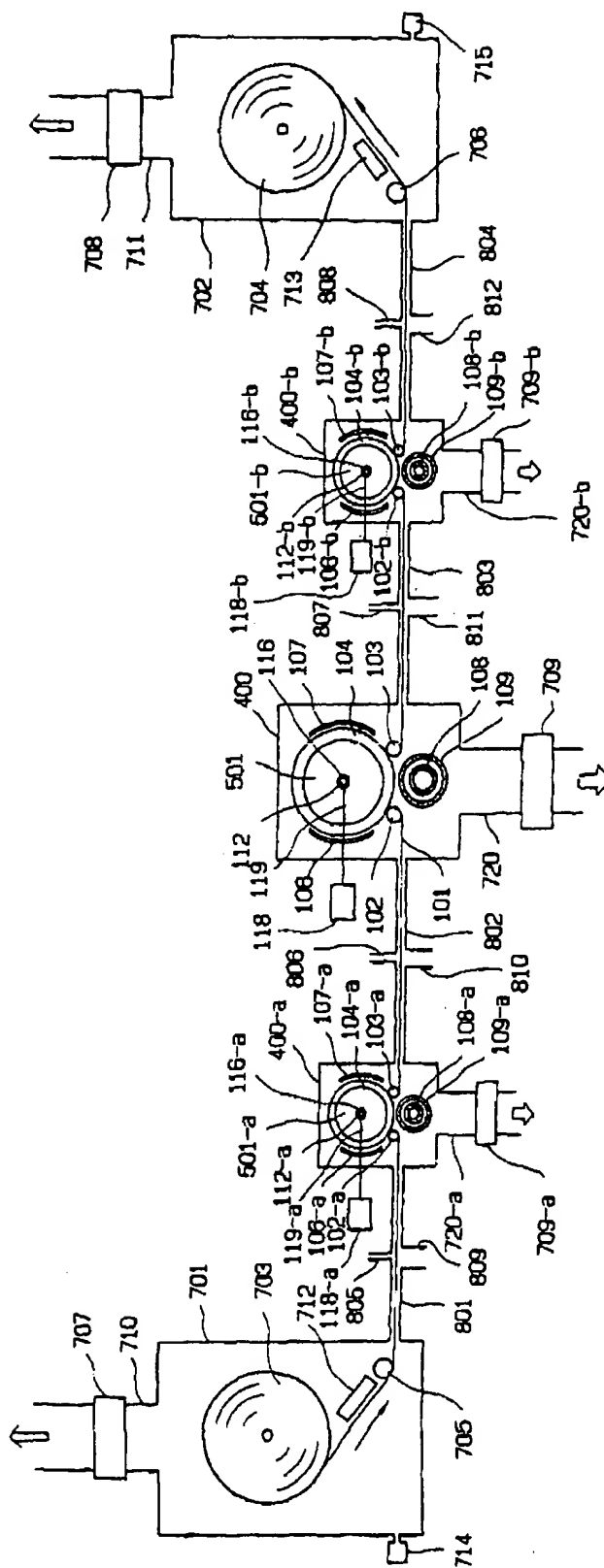
【第6図(b)】



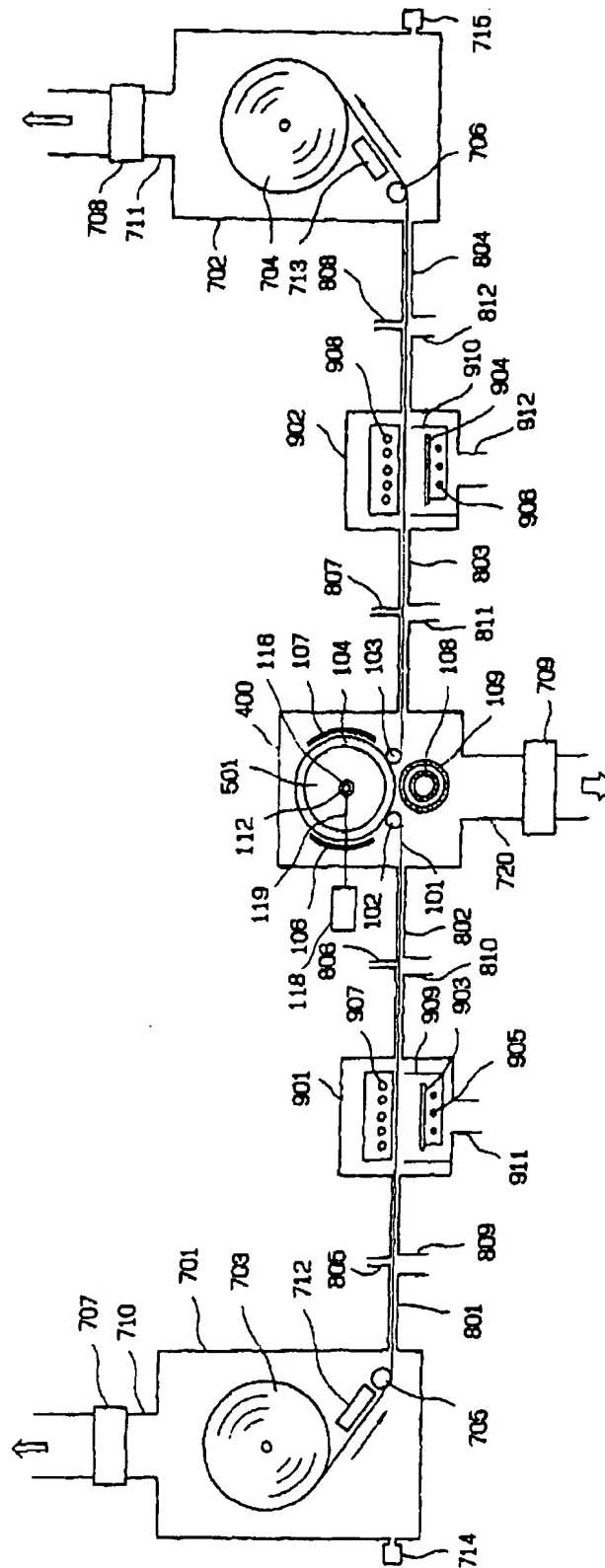
【第7図】



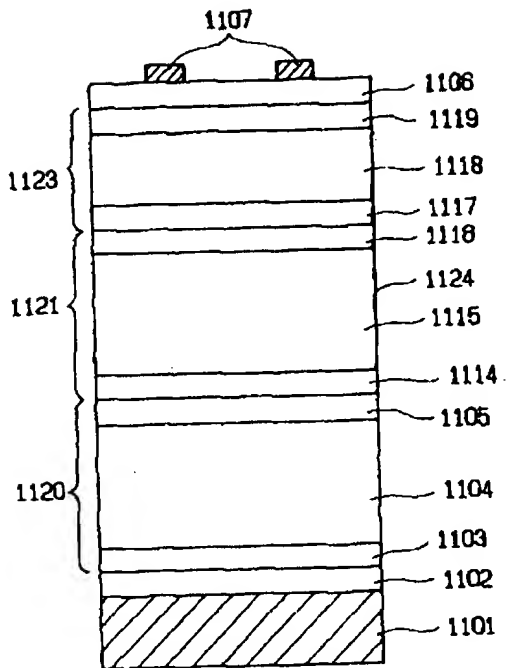
【第8図】



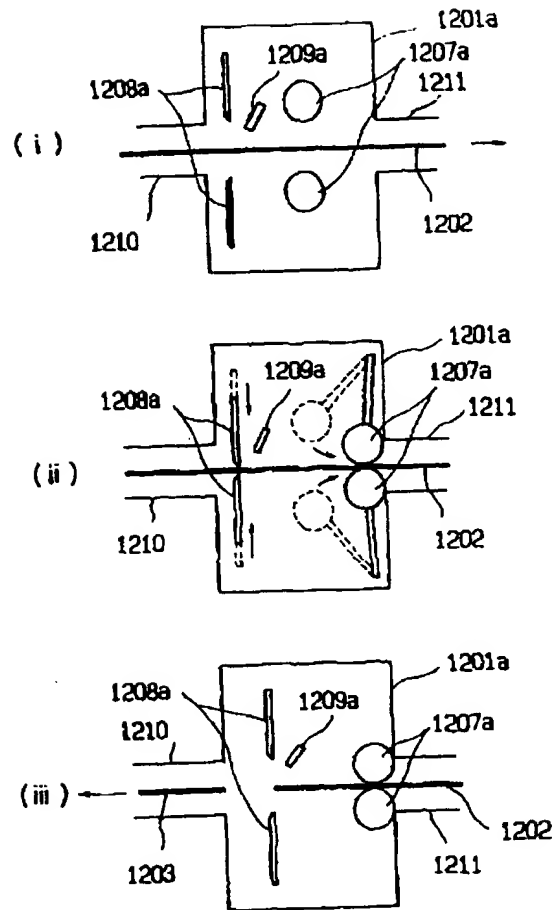
【第9図】



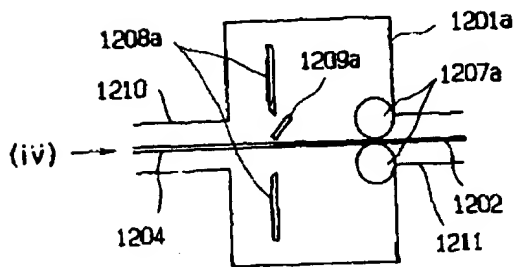
【第11図(D)】



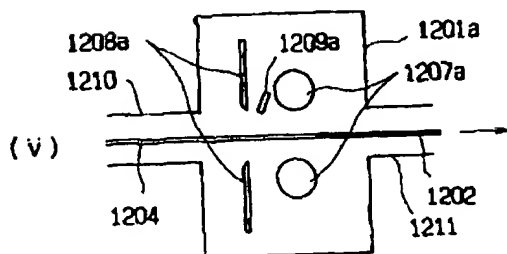
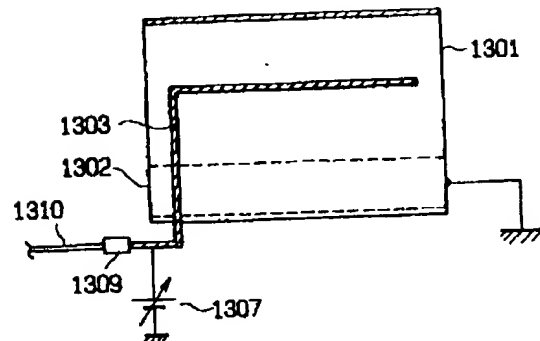
【第12図その1】



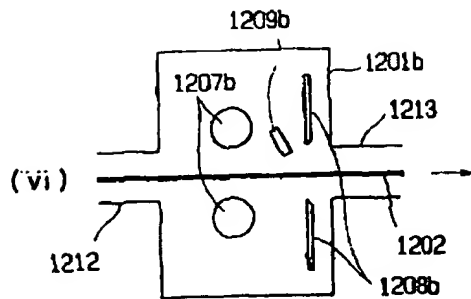
【第12図その2】



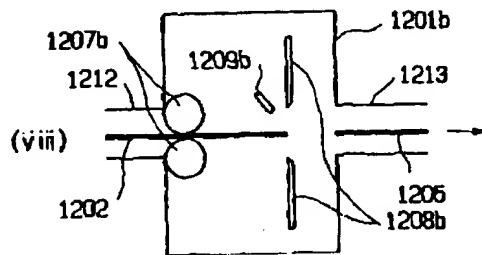
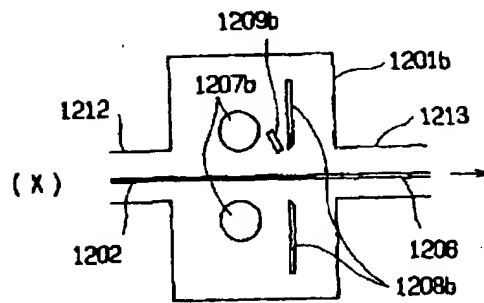
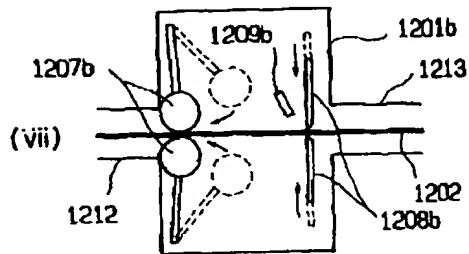
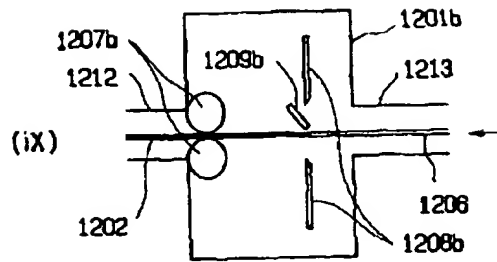
【第13図(A)】



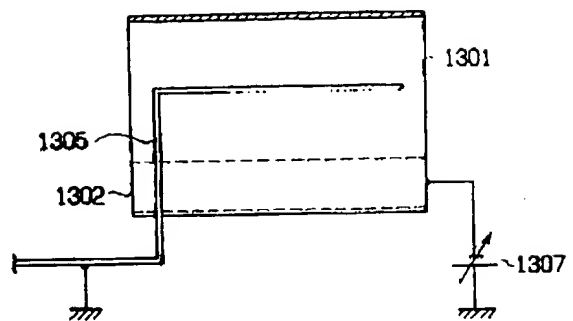
【第12図その3】



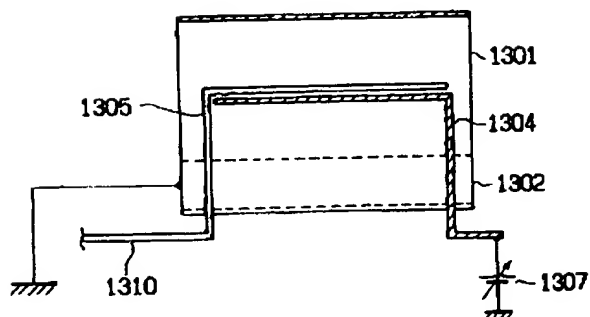
【第12図その4】



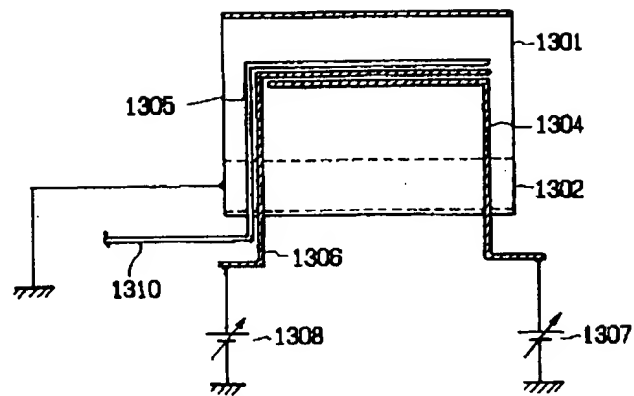
【第13図(C)】



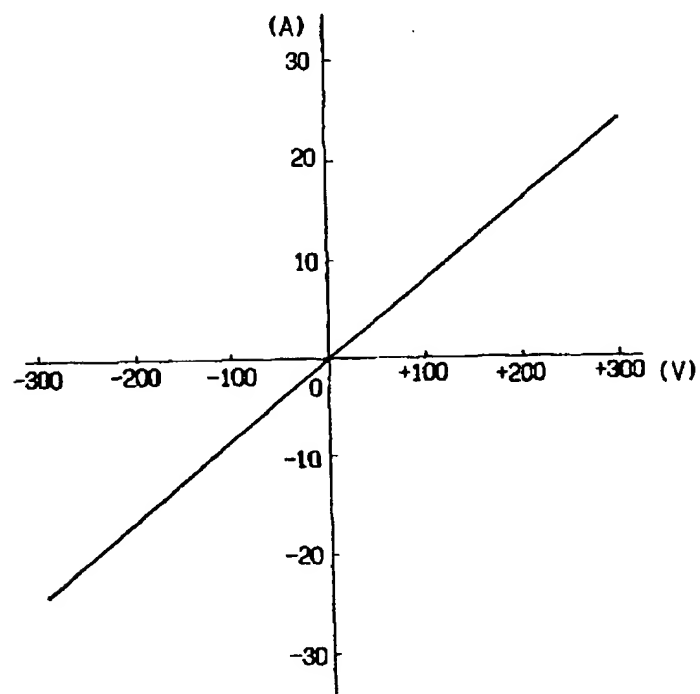
【第13図(B)】



【第13図(D)】



【第14図】



【第15図】

